

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2004年5月13日 (13.05.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/039915 A1

(51)国際特許分類⁷: C09K 11/59, 11/08, 11/62, 11/63,
11/64, 11/65, 11/66, 11/67, C01B 21/082, H01L 33/00

特願 2002-381025

2002年12月27日 (27.12.2002) JP

(21)国際出願番号: PCT/JP2003/013157

特願2003-28610

2003年2月5日 (05.02.2003) JP

(22)国際出願日: 2003年10月15日 (15.10.2003)

特願2003-28611

2003年2月5日 (05.02.2003) JP

(25)国際出願の言語: 日本語

特願2003-70043

2003年3月14日 (14.03.2003) JP

(26)国際公開の言語: 日本語

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 日亜化学工業株式会社 (NICHIA CORPORATION) [JP/JP]; 〒774-8601 徳島県 阿南市 上中町岡 491番地 100 Tokushima (JP).

(30)優先権データ:
特願 2002-301636

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 玉置 寛人 (TAMAKI,Hiroto) [JP/JP]; 〒774-8601 徳島県 阿南市 上中町岡 491番地 100 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP). 高島 優 (TAKASHIMA,Suguru) [JP/JP]; 〒774-8601 徳島県 阿南市 上中町岡 491番

2002年10月16日 (16.10.2002) JP

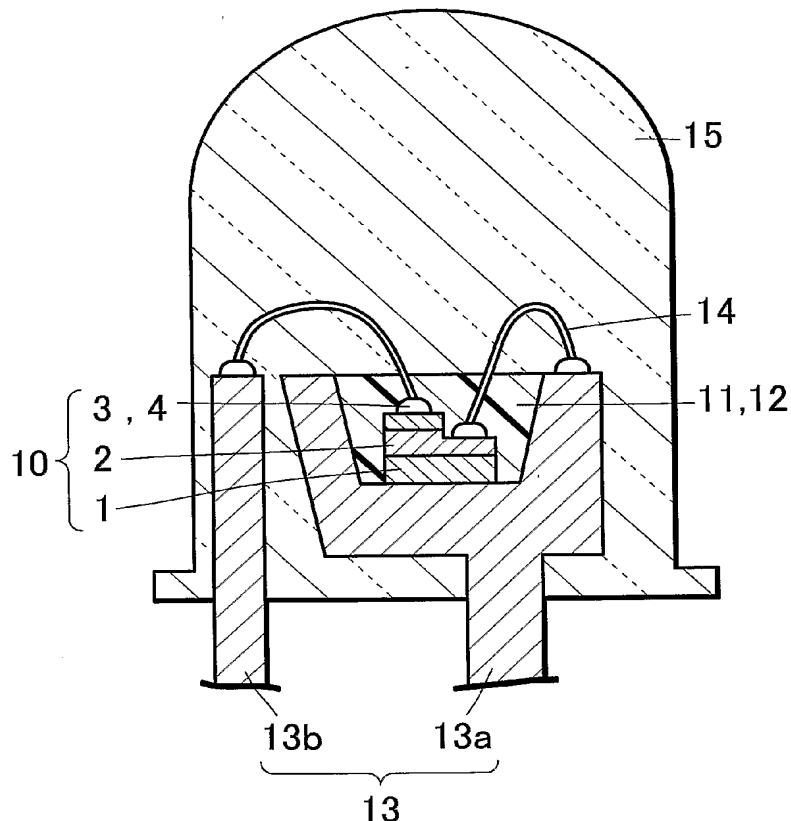
特願 2002-301637

2002年10月16日 (16.10.2002) JP

[続葉有]

(54) Title: OXONITRIDE PHOSPHOR AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, AND LUMINESCENT DEVICE USING THE OXONITRIDE PHOSPHOR

(54)発明の名称: 酸窒化物蛍光体及びその製造方法並びにその酸窒化物蛍光体を用いた発光装置



(57) Abstract: An oxonitride phosphor which comprises a crystal containing at least one Group II element selected from the group consisting of Be, Mg, Ca, Sr, Ba and Zn, at least one Group IV element selected from the group consisting of C, Si, Ge, Sn, Ti, Zr and Hf, and a rare earth metal as an activator R. The oxonitride phosphor is excited by an excitation light source of an ultraviolet to visible region and emits a light having a color of from a blue-green region to a yellow region.

(57) 要約: Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素と、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素と、賦活剤Rである希土類元素とを含む結晶からなる酸窒化物蛍光体により、紫外から可視光領域の励起光源により励起されて青緑色系から黄色系に発光色を有する蛍光体を提供する。

WO 2004/039915 A1



地 100 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP).
 龜島 正敏 (KAMESHIMA,Masatoshi) [JP/JP]; 〒
 774-8601 徳島県 阿南市 上中町岡 491 番地 100
 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP). 内藤 隆宏
 (NAITOU,Takahiro) [JP/JP]; 〒774-8601 徳島県 阿南
 市上中町岡 491 番地 100 日亜化学工業株式会
 社内 Tokushima (JP).

(74) 代理人: 石井 久夫, 外 (ISHII,Hisao et al.); 〒540-0001
 大阪府 大阪市 中央区城見 1丁目 3番 7号 I M P ビ
 ル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
 BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
 DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
 HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
 LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,
 NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,

SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
 VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
 SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア特許 (AM,
 AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
 GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
 OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
 ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 國際調査報告書
- 補正書・説明書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
 のガイダンスノート」を参照。

明細書

酸窒化物蛍光体及びその製造方法並びにその酸窒化物蛍光体を用いた発光装置

技術分野

本発明は、光、X線などの電磁波、電子線や、熱などにより励起され発光する蛍光体に関し、特に、蛍光ランプ等の一般照明、車載照明、液晶用バックライト、ディスプレイ等の発光装置に関する。特に、半導体発光素子を用いる白色系及び多色系の発光装置に関する。

背景技術

発光素子を用いた発光装置は、小型で電力効率が良く鮮やかな色の発光をする。また、該発光素子は、半導体素子であるため球切れなどの心配がない。さらに初期駆動特性が優れ、振動やオン・オフ点灯の繰り返しに強いという特徴を有する。このような優れた特性を有するため、LED、LDなどの半導体発光素子を用いる発光装置は、各種の光源として利用されている。

発光素子の光の一部、若しくは全てを蛍光体により波長変換し、当該波長変換された光と波長変換されない発光素子の光とを混合して放出することにより、発光素子の光と異なる発光色を発光する発光装置が開発されている。

これら発光装置のうち、蛍光ランプ等の照明、車載照明、ディスプレイ、液晶用バックライト等の幅広い分野で、白色系の発光装置が求められている。また、半導体発光素子と蛍光体とを組み合わせることにより、パステルカラーなどの種々の色味の発光装置が求められている。

白色系の半導体発光素子を用いた発光装置の発光色は、光の混色の原理によって得られる。発光素子から放出された青色光は、蛍光体層の中へ入射した後、層内で何回かの吸収と散乱を繰り返した後、外へ放出される。一方、蛍光体に吸収された青色光は励起光源として働き、黄色の蛍光を発する。この黄色光と青色光が混ぜ合わされて人間の目には白色として見える。

例えば、発光素子に青色系発光素子を用い、該青色系発光素子表面には、蛍光

体が薄くコーディングされている。該発光素子は、InGaN系材料を使った青色発光素子である。また、蛍光体は、 $(Y, Gd)_3(A1, Ga)_5O_{12} : Ce$ の組成式で表されるYAG系蛍光体が使われている。

しかしながら、青色系発光素子とYAG系蛍光体とを備えた白色系発光装置は、460 nm近傍の青色光と、565 nm近傍の黄緑色光との混色で白色系に発光しているが、500 nm近傍の発光強度が不十分である。

また、近年、可視光の短波長側領域の発光素子を用い、青色系に発光する蛍光体と、黄色系に発光するYAG系蛍光体と、を組み合わせて白色系発光装置が報告されている。この場合、黄色系に発光するYAG系蛍光体は、可視光の短波長側領域の光でほとんど励起されず、発光が行われない。そのため、該発光素子により青色系蛍光体を励起し、青色系に発光させる。次に、該青色系の光によりYAG系蛍光体が励起され、黄色系に発光させる。これにより、青色系蛍光体の青色光と、YAG系蛍光体の黄色光との混色により、白色系に発光させている。

当該発光装置に使用される蛍光体は、種々のものが開発されている。

例えば、希土類元素を発光中心に用いた酸化物系蛍光体は、従来から広く知られており、一部は、実用化されている。しかし、窒化物蛍光体や酸窒化物蛍光体については、あまり研究されておらず、酸化物系蛍光体に比べて、わずかの研究報告しかなされていない。例えば、Si-O-N、Mg-Si-O-N、Ca-Al-Si-O-N等で表されるオキシ窒化物ガラスの蛍光体がある（特開2001-214162号公報：以下特許文献1という。）。また、Euが付活されたCa-Al-Si-O-Nで表されるオキシナイトライドガラスの蛍光体がある（特開2002-76434号公報：以下、特許文献2という。）。

しかし、従来の蛍光体は、発光輝度が低く、発光装置に用いるには不十分である。励起光源として近紫外等領域の発光素子を用いる発光装置においては、該発光素子により青色系蛍光体を励起し、該励起光によりYAG系蛍光体を励起する二段階励起であるため、高効率の白色光を得難い。そのため可視光の短波長側領域の光により直接、波長変換され緑色から黄色を発する蛍光体が求められている。

また、可視光の短波長側領域の発光素子と、蛍光体とを用いる白色発光装置は、適当な蛍光体が製造されておらず、実用に耐える発光装置は市販されていない。

そのため、可視光の短波長側領域で効率よく発光する蛍光体が求められている。

また、上記特許文献1乃至2の酸窒化物蛍光体等は、発光輝度が低く、発光装置に用いるには不十分である。また、オキシ窒化物ガラスの蛍光体は、ガラス体であるため、一般に加工し難いものである。

発明の開示

そこで、本発明は、紫外から可視光領域の励起光源により励起され、波長変換される青緑色系から黄色系に発光色を有する蛍光体を提供すること、及びそれを用いた発光装置を提供することを目的とする。また、発光効率の高い、再現性に優れた発光装置を提供することを目的とする。

また、本発明は、色調の調整が容易な蛍光体とそれを用いた発光装置を提供することを目的とする。

上記目的を達成するために、本発明に係る第1の酸窒化物蛍光体は、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素と、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素と、賦活剤Rである希土類元素とを含む結晶からなることを特徴とする。

本発明に係る第1の酸窒化物蛍光体は、元素が一定の規則にしたがって配列された結晶であることから高い発光輝度を有しており、蛍光体として優れた特性を有している。また、本発明に係る第1の酸窒化物蛍光体は、その組成を選択することにより、青緑から黄色の領域において所望の発光スペクトルを実現できる。

ここで、酸窒化物（オキシ窒化物とも呼ばれる）とは、窒素を酸化物中に取り込んだ構造のものをいい、従来は、非晶質のオキシ窒化物ガラスがその代表として知られていた。

本発明に係る第1の酸窒化物蛍光体において、より高輝度を実現するために、前記第II族元素は、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれるBaを必須とする1種以上であり、前記第IV族元素は、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれるSiを必須とする1種以上であり、賦活剤RとしてEuを含むことが好ましい。

このBa, Si, Euを含む第1の酸窒化物蛍光体は、青緑から緑色に発光ピークを有する発光スペクトルを有し、極めて高い発光効率と優れた温度特性を有する。

また、この場合、前記賦活剤Rの含有量は、さらに高輝度を実現するために、前記第II族元素に対して、モル比で、前記第II族元素：前記R = 1 : 0. 0 0 5乃至1 : 0. 1 5であることが好ましく、その組成において最も発光効率を高くできる。

前記第1の酸窒化物蛍光体において、組成にOとNとを含み、該Oと該Nの重量比を、Oの1に対し、Nが0. 2~2. 1の範囲になるように設定することにより、励起光源からの光により効率よく励起され、青緑色から黄色系領域に発光色を有する蛍光体が得られる。

本発明に係る第2の酸窒化物蛍光体は、 $L_xM_YO_zN_{((2/3)x+(4/3)y-(2/3)z)}$: R、又は、 $L_xM_YQ_TO_zN_{((2/3)x+(4/3)y+t-(2/3)z)}$: R (Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素である。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素である。Qは、B、Al、Ga、Inからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素。Oは、酸素元素である。Nは、窒素元素である。Rは、希土類元素である。0. 5 < X < 1. 5、1. 5 < Y < 2. 5、0 < T < 0. 5、1. 5 < Z < 2. 5である。) の一般式で表されることを特徴とする。

このように構成された本発明に係る第2の酸窒化物蛍光体は、少なくとも一部に元素が一定の規則にしたがって配列された結晶を含んでおり、その結晶から効率よく光が発光され、優れた発光特性を有する。また、第2の酸窒化物蛍光体は、発光部がガラス体(非晶質)でなく結晶であることから安定した特性を再現でき、製造及び加工が容易である。尚、上記一般式において、前記X、Y、Zを上記範囲に設定することにより、発光部となる結晶相を比較的容易に形成でき、発光効率の良い蛍光体を提供することができる。

本発明に係る第2の酸窒化物蛍光体は、近紫外から可視光の短波長側領域の光により励起され、青緑色から黄色系領域に発光ピークがある発光スペクトルを有

する。また、この第2の酸窒化物蛍光体は、YAG系蛍光体と比べて、同等以上の安定性を有する。

ここで、本発明に係る第2の酸窒化物蛍光体は、窒素が欠損する場合もあり、その場合の一般式は、 $L_xM_YO_zN_{((2/3)x+(4/3)y-(2/3)z-\alpha)}$: R、又は、 $L_xM_YQ_TO_zN_{((2/3)x+(4/3)y+t-(2/3)z-\alpha)}$: R ($0 \leq \alpha < 1$ である。) で表される。尚、 α は 0 に近いほど、結晶相の結晶性が良くなり、発光輝度が高くなる。

また、本発明に係る第2の酸窒化物蛍光体では、より高輝度を実現するために、前記Lは、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれるBaを必須とする少なくとも1種以上である第II族元素であり、Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれるSiを必須とする少なくとも1種以上である第IV族元素であり、賦活剤RとしてEuを含むことが好ましい。

このようにBa, Si, Euを含む第2の酸窒化物蛍光体は、青緑から緑色にその発光ピークを有する発光スペクトルを有する。

前記X、前記Y、前記Zは、X=1、Y=2、Z=2であることが好ましい。当該組成の時に、より多くの結晶相が形成されるとともにその結晶性も良好にでき、発光効率を高くできる。

このように、本発明に係る第2の酸窒化物蛍光体は、少なくとも一部に結晶(結晶相)を有しており、その結晶は、好ましくは50重量%以上、より好ましくは80重量%以上含まれていることが好ましい。すなわち、結晶相は主要な発光部であり、発光部である結晶相の割合が、50重量%以上であれば、効率のよい発光が得られる。このように、結晶相が多いほど発光輝度を高くすることができる。また、結晶相の割合が多いと、製造及び加工が容易になる。

本発明の第1と第2の酸窒化物蛍光体における前記結晶は、前記蛍光体のX線回折パターンによる構造解析によれば、斜方晶系の単位格子を持っており、斜方晶系に属することがわかる。

前記Rで表される希土類元素は、高い発光効率を得るためにEuとすることが好ましく、Euと他の希土類元素を用いる場合には、高い発光効率を得るために、Rのうちの50重量%以上、より好ましくは70重量%以上がEuであることが

好ましい。

本発明に係る第1と第2の酸窒化物蛍光体は、490 nm以下に発光ピーク波長を有する励起光源からの光により励起され、前記発光ピーク波長よりも長波長側に発光ピーク波長がある発光スペクトルを有する。すなわち、第1と第2の酸窒化物蛍光体は、490 nm以下に発光ピーク波長を有する光により効率よく励起され、効率の良い発光が得られる。本発明に係る第1と第2の酸窒化物蛍光体を励起する励起光源は、240～470 nmに発光ピーク波長を有することが好ましく、より好ましくは350～410 nmに発光ピーク波長を有することが好ましい。

前記第1と第2の酸窒化物蛍光体は、350 nm以上、さらには360 nm以上に発光ピーク波長を有する励起光源からの光により効果的に励起される。

また、前記第1と第2の酸窒化物蛍光体がBaとSiとEuとを含む場合には、360乃至480 nmに発光ピーク波長を有する励起光源からの光により効果的に励起され、前記発光ピーク波長よりも長波長側に発光ピーク波長がある発光スペクトルの光を効率よく発光できる。

すなわち、前記酸窒化物蛍光体がBaとSiとEuとを含む場合には、励起光源として、240～480 nmに発光ピーク波長を有するものを用いることができるが、360～480 nmに発光ピーク波長を有する励起光源を用いることが好ましい。特に、半導体発光素子で使用されている380～420 nm若しくは450～470 nmの励起光源を用いることが好ましい。

上述のように、本発明に係る第1と第2の酸窒化物蛍光体の発光スペクトルは、青緑色から黄赤色領域に設定できる。また、黄色の波長域に発光ピーク波長を有するYAG系蛍光体では、近紫外から可視光の短波長側領域の励起光（例えば、400 nm近傍の波長の励起光）を用いて発光させても、ほとんど発光しないが、本発明に係る第1と第2の酸窒化物蛍光体は、該領域の励起光により、高い発光効率を示す。そのほか、励起光源に青色系の光を用いる場合も、高い発光効率を示す。

本明細書において、青緑色から黄赤色系領域は、JIS Z 8110に従って表される。具体的には、青緑色から黄赤色系領域は、485～610 nmの範囲

をいう。

前記第1と第2の酸窒化物蛍光体は、500 nmの光による発光強度より370 nmの光による発光強度の方が高い励起スペクトルを有するようにできる。このように設定すると、紫外線領域の光により励起された方が青色領域の光に励起されるよりも高い輝度を示す。青色領域の発光素子を用いるよりも、紫外線領域の発光素子を用いる方が、高い発光効率を示すことができる発光装置を構成できる。

前記第1と第2の酸窒化物蛍光体が、BaとSiとEuとを含む場合には、350 nm近傍よりも460 nm近傍の方が、高い強度を有する励起スペクトルを持つようにできる。これにより350 nm近傍よりも、460 nm近傍の励起光源を用いる方が、高い発光効率を示すようにでき、比較的短波長の可視光発光素子と組み合わせからなる発光装置を構成できる。

前記第1と第2の酸窒化物蛍光体は、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる2種以上の第II族元素を有していることが好ましく、これにより、色調、発光輝度、量子効率などの発光特性を変化させることができ、所望の発光特性を実現できる。

前記第1と第2の酸窒化物蛍光体は、SrとCaとを含む場合には、SrとCaとのモル比は、Sr : Ca = 6 : 4乃至9 : 1であることが好ましい。また、前記酸窒化物蛍光体は、SrとBaとを含む場合には、SrとBaとのモル比は、Sr : Ba = 6 : 4乃至9 : 1であることが好ましい。また、前記第1と第2の酸窒化物蛍光体は、CaとBaとを含む場合には、CaとBaとのモル比は、Ca : Ba = 6 : 4乃至9 : 1であることが好ましい。組合せを選択しさらに上記範囲にその組成比を選ぶことにより、種々の色調の酸窒化物蛍光体を製造することができる。また、該範囲にすることにより、発光効率の向上を図ることができる。

本発明に係る第1と第2の酸窒化物蛍光体において、発光ピーク波長及び色調は前記賦活剤Rの添加量によって設定することができる。

すなわち、本発明に係る第1と第2の酸窒化物蛍光体は、賦活剤Rの添加量を制御することにより、発光ピーク波長を短波長若しくは長波長側にシフトさせる

ことができ、併せて、色調を調整することができる。

前記賦活剤Rの添加量によって発光ピーク波長及び色調を変化させる場合、前記酸窒化物蛍光体に含まれる第Ⅲ族元素の一部は、前記賦活剤Rで置換されているので、前記賦活剤Rの量は、前記第Ⅲ族元素と前記賦活剤Rとの混合量に対して、モル比で（前記第Ⅲ族元素と前記賦活剤Rとの混合量）：（前記賦活剤Rの量）=1：0.001乃至1：0.8の範囲において調整することが好ましい。該範囲にすることにより、高い発光輝度を保持しつつ、色調を変化させることができる。前記第Ⅲ族元素にSrを用いた場合、特に、400nm近傍の励起光源を用いて、本発明に係る酸窒化物蛍光体を照射する場合は、賦活剤Rの添加量は、（前記第Ⅲ族元素と前記賦活剤Rとの混合量）：（前記賦活剤Rの量）=1：0.01乃至1：0.2であることが好ましい。また、460nm近傍の励起光源を用いて、本発明に係る酸窒化物蛍光体を照射する場合は、賦活剤Rの添加量は、（前記第Ⅲ族元素と前記賦活剤Rとの混合量）：（前記賦活剤Rの量）=1：0.02乃至1：0.26であることが好ましい。前記第Ⅲ族元素にCaを用いた場合、特に、400nm近傍の励起光源を用いて、本発明に係る酸窒化物蛍光体を照射する場合は、賦活剤Rの添加量は、（前記第Ⅲ族元素と前記賦活剤Rとの混合量）：（前記賦活剤Rの量）=1：0.01乃至1：0.5であることが好ましい。また、460nm近傍の励起光源を用いて、本発明に係る酸窒化物蛍光体を照射する場合は、賦活剤Rの添加量は、（前記第Ⅲ族元素と前記賦活剤Rとの混合量）：（前記賦活剤Rの量）=1：0.01乃至1：0.7であることが好ましい。該範囲にすることにより、高い発光効率を有する酸窒化物蛍光体を提供することができるからである。また、色度座標において、賦活剤Rの含有量を増やすことにより、色調xは右方向にシフトし、色調yは下方向にシフトする。これにより色調を変化させることができる。

本発明に係る酸窒化物蛍光体の製造方法は、Lの窒化物（Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第Ⅲ族元素である。）と、Mの窒化物（Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第Ⅳ族元素である。）と、Mの酸化物と、Rの酸化物（Rは、希土類元素である。）とを含む原料を混

合する第1の工程と、第1の工程により得られる混合物を焼成する第2の工程とを有することを特徴とする。

この本発明に係る酸窒化物蛍光体の製造方法により、製造及び加工しやすい蛍光体を提供することができる。また、極めて安定性の良い蛍光体を提供することができる。ここで、本製造方法の製造過程又は本製造方法により作製される酸窒化物蛍光体の母体には、Li、Na、K、Rb、Cs、Mn、Re、Cu、Ag、Au等が含有されていてもよい。但し、上記Li、Na、K等は、酸窒化物蛍光体の重量に対して1000 ppm以下であることが好ましい。より好ましくは、100 ppm以下であることが好ましい。当該範囲であれば、高い発光効率を保持することができるからである。また、適当な量のLi、Na、K等は、粒径を大きくしたり、発光輝度を高くしたりするなど、発光特性を調整することができ、ときには特性が改善される場合もある。これらLi、Na、K等は、原料組成中に含有されていても良い。上記Li、Na、K等は、酸窒化物蛍光体の製造工程における焼成段階で飛散してしまい、該組成中にほとんど含まれなくなるからである。また、その他の元素も特性を損なわない程度に入っていてもよい。

本製造方法では、前記Rの酸化物に代えて、若しくは、前記Rの酸化物とともに、Rの窒化物が用いられることが好ましい。これにより、発光輝度の高い酸窒化物蛍光体を提供することができる。

前記第1の工程では、さらにQ（Qは、B、Al、Ga、Inからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第III族元素である。）を混合することが好ましい。これにより、粒径を大きくし、発光輝度の向上を図ることができる。

本発明に係る酸窒化物蛍光体の製造方法において、前記Lの窒化物、前記Mの窒化物、前記Mの酸化物は、 $0.5 < L \text{の窒化物} < 1.5$ 、 $0.25 < M \text{の窒化物} < 1.75$ 、 $2.25 < M \text{の酸化物} < 3.75$ 、のモル比に調整されることが好ましい。これにより、 $L_x M_y O_z N_{((2/3)x + (4/3)y - (2/3)z)} : R$ 、又は、 $L_x M_y Q_T O_z N_{((2/3)x + (4/3)y + T - (2/3)z)} : R$ の組成の酸窒化物蛍光体を提供することができる。

前記Lの窒化物からなる原料の少なくとも一部は、Rの酸化物及びRの窒化物の少なくともいずれか一方により置換されていることが好ましい。これにより、

高い発光効率を有する酸窒化物蛍光体を提供することができる。

本発明に係る第3の酸窒化物蛍光体は、前記酸窒化物蛍光体の製造方法により製造される酸窒化物蛍光体である。

以上のように、本発明に係る第1～第3の酸窒化物蛍光体は、近紫外から可視光の短波長側領域の光により励起され、青緑色から黄色系領域に発光する蛍光体を提供でき、適当な励起光源と組み合わせることにより発光効率の極めて良好な発光装置を提供することができるという技術的意義を有する。

すなわち、黄色系に発光ピーク波長を有するYAG系蛍光体では、紫外または近紫外の励起光を用いて発光させても、ほとんど発光しないが、本発明に係る酸窒化物蛍光体は、紫外から可視光の短波長側領域の励起光により、発光し、高い発光効率を示す。

ここで、紫外から可視光の短波長側領域は、特に限定されないが240～500nm以下の領域をいう。特に、290～470nmの範囲が好ましい。より好ましくは、340～410nmの範囲である。

また、本発明によれば、製造及び加工しやすい結晶性の酸窒化物蛍光体を提供することができる。また、安定性、再現性に優れた酸窒化物蛍光体を提供することができる。また、新規な酸窒化物蛍光体の製造方法を提供することができる。

さらに、本発明に係るBa, Si, Euを含む酸窒化物蛍光体は、紫外から可視光の短波長領域の光により励起され、青緑色から緑色系領域に発光する発光効率の極めて良好な蛍光体を提供することができる。

また、本発明に係る第1の発光装置は、励起光源と、該励起光源からの光の少なくとも一部を波長変換する蛍光体とを有する発光装置であって、前記蛍光体は、青緑色から黄赤色系領域に発光ピーク波長がある酸窒化物蛍光体が含有されていることを特徴とする。この第1の発光装置によれば、発光効率の高い発光装置を提供することができる。

また、本発明に係る第2の発光装置は、紫外から可視光の短波長領域に発光波長を有する励起光源と、該励起光源からの光の少なくとも一部を吸収し、波長変換を行い、前記励起光源の発光色と異なる発光色を有する蛍光体と、を有する発光装置であって、前記蛍光体は、青緑色から緑色系領域に発光ピーク波長を有す

るB_aを必須とする酸窒化物蛍光体が含有されていることを特徴とする。これにより発光効率が高く、演色性に優れた発光装置を提供することができる。また、紫外から可視光の短波長領域に発光波長を有する励起光源からの光の一部と、青緑色から緑色系領域に発光ピーク波長を有する酸窒化物蛍光体からの光の一部とが、混色光となり、青紫色から緑色領域に発光色を有する発光装置を提供することができる。

また、本発明に係る第1と第2の発光装置において、前記酸窒化物蛍光体は、本発明に係る第1～第3の酸窒化物蛍光体のうちのいずれかであることが好ましい。

また、発光ピーク波長及び色調が賦活剤Rの添加量により調整された第1～第3の酸窒化物蛍光体を用いることにより、発光ピーク波長及び色調が異なる所望の色調の発光装置を提供することができる。

前記第1及び第2の発光装置において、第1～第3の酸窒化物蛍光体は、紫外または近紫外から可視光の短波長側領域の励起光源によって励起され、励起光源の光の一部を吸収する。該光を吸収して励起された酸窒化物蛍光体は、波長変換（吸収した光と異なる波長の光を発光すること）を行う。該波長変換された光は、青緑色から黄色系領域に発光ピーク波長を持っている。すなわち、前記第1～第3の酸窒化物蛍光体は、発光素子からの光の一部を吸収し、青緑色から黄色系領域に発光ピーク波長を持った発光スペクトルを有する光を発光する。また、該第1～第3の酸窒化物蛍光体は、高い発光効率を有しており、発光素子からの光を極めて効率よく波長変換して、光放出することができる。更に、発光素子からの光と、第1～第3の酸窒化物蛍光体の光との混色により、発光素子の発光色と酸窒化物蛍光体の発光色の中間色を有する発光装置を提供することもできる。

前記第1～第3の酸窒化物蛍光体が、OとNとを含み、該Oと該Nの重量比が、Oの1に対し、Nが0.2～2.1である場合には、近紫外等の発光素子により効率よく励起される。

前記励起光源は、紫外から可視光の短波長側領域に少なくとも1以上の発光ピーク波長があることが好ましい。当該範囲の励起光源を用いることにより、前記蛍光体の発光効率を高くできるからである。特に、240～470nmに発光ピ

一ク波長を有する励起光源を用いることが好ましく、そのうち更に、350～410 nmに発光ピーク波長を有する励起光源を用いることが好ましい。

前記励起光源は、発光素子であることが好ましい。すなわち、発光素子は、小型で電力効率が良く鮮やかな色の発光をする。また、該発光素子は、半導体素子であるため球切れなどの心配がない。さらに初期駆動特性が優れ、振動やオン・オフ点灯の繰り返しに強いという特徴を有する。そのため、本発明では、発光素子と酸窒化物蛍光体とを組み合わせることが好ましい。

前記発光素子の発光層は、Inを含む窒化物半導体を有することが好ましい。これにより、発光素子は、350～410 nm付近に発光ピーク波長を有する光を放出し、該発光素子からの光により、前記酸窒化物蛍光体が効率良く励起され、所定の発光色を示す。前記酸窒化物蛍光体は、350～410 nm近傍の光で励起されることにより高い強度の発光が得られるため、該波長域の発光素子が適しているからである。また、その発光素子は、発光スペクトル幅を狭くできることから、酸窒化物蛍光体を効率よく励起することができるとともに、発光装置から実質的に色調変化のない光を放出することが可能になる。

本発明に係る第1及び第2の発光装置は、前記蛍光体として、前記酸窒化物蛍光体とともに第2の蛍光体が含まれていてもよい。本発明において該第2の蛍光体は、前記励起光源からの光、及び、前記酸窒化物蛍光体からの光、の少なくとも一部を波長変換し、可視光領域に発光ピーク波長を有していることが好ましい。このようにすると、励起光源からの光と、酸窒化物蛍光体の光と、第2の蛍光体の光と、の混色により、可視光領域に発光色を有する発光装置を提供することができる。そのように構成された発光装置は、励起光源の発光色から、酸窒化物蛍光体の発光色、又は第2の蛍光体の発光色までの波長域であれば、所望の発光色を放出することができる。

前記第2の蛍光体は、所望の発光色（発光装置としての発光色）を実現するために、青色系領域から、緑色系、黄色系、赤色系領域までに少なくとも1以上の発光ピーク波長を有していてもよい。特に、紫外から可視光の短波長側領域に発光ピーク波長を有する励起光源により励起された酸窒化物蛍光体の緑色と、第2の蛍光体の青色、及び、赤色の三原色を組み合わせることにより、種々の発光色

を実現することができる。また、緑色と赤色、緑色と黄色等の、2種類の色の組合せからなる発光装置でもよい。

前記第2の蛍光体は、Eu等のランタノイド系、Mn等の遷移金属系の元素により主に付活されるアルカリ土類ハロゲンアパタイト蛍光体、アルカリ土類金属ホウ酸ハロゲン蛍光体、アルカリ土類金属アルミニン酸塩蛍光体、アルカリ土類ケイ酸塩、アルカリ土類硫化物、アルカリ土類チオガレート、アルカリ土類窒化ケイ素、ゲルマン酸塩、又は、Ce等のランタノイド系元素で主に付活される希土類アルミニン酸塩、希土類ケイ酸塩、又は、Eu等のランタノイド系元素で主に賦活される有機及び有機錯体等から選ばれる少なくともいずれか1以上であることが好ましい。これにより、発光輝度、量子効率等の発光効率の高い発光装置を提供することができる。また、演色性の良好な発光装置を提供することができる。但し、第2の蛍光体は、上記に限らず、種々の色味に発光する蛍光体を使用することができる。

前記第2の蛍光体を含む発光装置は、前記励起光源からの光の一部と、前記酸窒化物蛍光体からの光と、前記第2の蛍光体からの光と、のうち少なくとも2以上の光が混合されて放出されることが好ましい。これにより、発光装置の発光色を調整し、所望の発光色を放出することができる。特に、紫外線領域で発光する発光素子を用いる場合、人間の目は、ほとんど紫外線領域の発光色を見ることができない。そのため、酸窒化物蛍光体からの光と、第2の蛍光体の光との混合による発光色を示す。該発光色は、蛍光体のみによって、発光色が定まるため、発光色の調整が極めて行いやすい。ここで、第2の蛍光体として表現しているが、第2の蛍光体は、1種類のみに限らず、数種類の蛍光体が含まれていても良い。数種類の蛍光体を含むことにより、より微妙な色度調整が可能となる。また、特に、紫外線若しくは可視光の短波長域の発光素子を用いる場合、該発光素子からの光は、人間の目に色味を感じることが少ないため、製造バラツキによる色度ずれが少なくできる。

前記第2の蛍光体を含む発光装置の発光色は、前記励起光源の有する発光ピーク波長から、前記酸窒化物蛍光体の有する発光ピーク波長若しくは第2の蛍光体の有する発光ピーク波長までの、中間の発光色に設定できる。励起光源は、酸窒

化物蛍光体、若しくは、第2の蛍光体よりも、短波長側に発光スペクトルを有しており、高いエネルギーを有している。第2の蛍光体を含む発光装置は、この高いエネルギー領域から酸窒化物蛍光体及び第2の蛍光体の低いエネルギー領域までの発光色を放出することができる。特に、発光素子の発光ピーク波長から、酸窒化物蛍光体の第1の発光ピーク波長若しくは第2の蛍光体の有する第2の発光ピーク波長までの、発光色を示している。例えば、発光素子の発光ピーク波長が青色領域にあり、励起された酸窒化物蛍光体の発光ピーク波長が緑色にあり、励起された第2の蛍光体の発光ピーク波長が赤色にある場合、3色の混色により白色系の発光色を示すことが可能である。異なる例として、発光素子の発光ピーク波長が紫外領域にあり、励起された酸窒化物蛍光体の発光ピーク波長が緑色にあり、励起された第2の蛍光体の発光ピーク波長が黄色と赤色にある場合、やや黄色みがかった白色系及び多色系の発光色が実現できる。酸窒化物蛍光体と、第2の蛍光体の配合量を変化させることにより、酸窒化物蛍光体の発光色に近い色味から、第2の蛍光体の発光色に近い色味までの発光色を実現できる。さらに、第2の蛍光体が、2以上の発光ピーク波長を有する場合は、励起光源の有する発光ピーク波長と、酸窒化物蛍光体の有する発光ピーク波長と、第2の蛍光体の有する2以上の発光ピーク波長との間の発光色を示す発光装置を実現できる。第2の蛍光体は、1種類だけでなく、2種類以上組み合わせて使用することもできる。最近では、白色系に発光する発光装置だけでなく、パステルカラーなどの種々の色味に発光する発光装置も求められている。本発明の発光装置によれば、緑色系に発光する酸窒化物蛍光体と、赤色系に発光する蛍光体と、青色系に発光する蛍光体とを、種々組み合わせることにより所望の色味の発光装置を提供することができる。本発明に係る発光装置においては、蛍光体の種類を変更する方法だけでなく、組み合わせる蛍光体の配合比を変更する方法や、励起光源に蛍光体を塗布する塗布方法を変更する方法や、励起光源の点灯時間を調整する方法などにより種々の色味が実現できる。

前記中間の発光色として、白色系を選択する場合には、特に、黒体放射の軌跡付近の白色とすることが好ましい。このような白色系の発光装置は、照明用、液晶のバックライト、ディスプレイ等の種々の用途に用いることができる。

前記発光装置は、少なくとも、430～500 nm、500～730 nmに1以上の発光ピーク波長がある発光スペクトルを有することが好ましい。青色光と緑色光と赤色光等を組み合わせることにより所望の色味に発光する発光装置を提供することができる。このため、蛍光体をいくつか組み合わせることにより、演色性の向上が図られる。同じ白色系の発光であっても、黄色みがかった白色もあれば、青みがかった白色も存在する。そこで、上記範囲に発光ピーク波長がある発光スペクトルを有する

以上のように、本発明に係る発光装置は、紫外から可視光領域の発光素子により励起され、波長変換される酸窒化物蛍光体を用いており、優れた発光装置を提供することができるという技術的意義を有する。該酸窒化物蛍光体は、高い発光効率を有しており、安定で、再現性の高い蛍光体である。また、発光素子と酸窒化物蛍光体と第2の蛍光体とを組み合わせることにより所望の発光色を有する発光装置を提供することができるという技術的意義を有する。

尚、本明細書において、光の波長範囲と単色光の色名との関係は、JIS Z 8110に従っている。具体的には、380～455 nmが青紫色、455～485 nmが青色、485～495 nmが青緑色、495～548 nmが緑色、548～573 nmが黄緑色、573～584 nmが黄色、584～610 nmが黄赤色、610～780 nmが赤色である。

また、本発明に係る第2の発光装置は、360～485 nm、485～548 nm、548～730 nmに少なくとも1以上の発光ピーク波長がある発光スペクトルを有する発光装置であることが好ましい。色の三原色である青色光と緑色光と赤色光等を組み合わせることにより所望の色味に発光する発光装置を提供することができる。また、蛍光体をいくつか組み合わせるなどにより、演色性の向上を図ることができる。同じ白色系の発光であっても、黄色みがかった白色もあれば、青みがかった白色も存在するからである。

前記第2の発光装置は、360～485 nm、485～584 nmに1以上の発光ピーク波長がある発光スペクトルを有する発光装置であることが好ましい。例えば、青色系発光素子と、YAG系蛍光体とを組み合わせることにより、白色系に発光する発光装置を得ることができるが、500 nm近傍の光が不足してい

る。そのため、該発光装置に、更に、500 nm近傍で発光する酸窒化物蛍光体を含有することにより、演色性に優れた発光装置を提供することができる。

前記第2の発光装置は、平均演色評価数（R_a）が80以上であることが好ましい。これにより演色性に優れた発光装置を提供することができる。特に、特殊演色性（R₉）の改善が図られた発光装置を提供することができる。

以上のように本発明に係る第1と第2の発光装置によれば、鮮やかな発光色を実現できる。特に、紫外光を有する発光素子からの光により、酸窒化物蛍光体は、青緑色から黄色系領域の発光色を示す。また、酸窒化物蛍光体の組成比を変えることにより、発光特性に優れた発光装置を提供することができる。また、発光効率の高い、再現性に優れた発光装置を提供できる。さらに、賦活剤R（特にE_u）の配合比を変えることにより、色調を変えることができる。また、E_uの配合比を変えることにより、優れた発光輝度、量子効率を有する酸窒化物蛍光体を提供することができる。従って、本発明は、上述のような発光装置を提供することができるという極めて重要な技術的意義を有する。

また、本発明に係る第2の発光装置によれば、例えば、鮮やかな青から緑色に発光する発光装置を提供することができる。さらに、該酸窒化物蛍光体と第2の蛍光体であるYAG系蛍光体と、青色系発光素子とを組み合わせた発光装置を製造することができる。これにより、白色系に発光する演色性に優れた、発光効率の極めて高い発光装置を提供することができる。該演色性は、特に赤色を示す特殊演色評価数（R₉）の改善が行われている。

図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る実施の形態2の砲弾型の発光装置1を示す図である。

図2Aは、本発明に係る実施の形態3の表面実装型の発光装置を示す平面図である。

図2Bは、本発明に係る実施の形態3の表面実装型の発光装置の断面図である。

図3は、実施例1乃至5の酸窒化物蛍光体をEx=400 nmで励起したときの発光スペクトルを示す図である。

図4は、実施例1乃至5の酸窒化物蛍光体をEx=460 nmで励起したとき

の発光スペクトルを示す図である。

図5は、実施例1乃至5の酸窒化物蛍光体の励起スペクトルを示す図である。

図6は、実施例1乃至5の酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

図7は、実施例1の酸窒化物蛍光体を撮影したSEM写真である。

図8は、実施例6乃至10の酸窒化物蛍光体を $E_x = 400\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

図9は、実施例6乃至10の酸窒化物蛍光体を $E_x = 460\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

図10は、実施例11乃至15の酸窒化物蛍光体を $E_x = 400\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

図11は、実施例11乃至15の酸窒化物蛍光体を $E_x = 460\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

図12は、実施例11乃至15の酸窒化物蛍光体の励起スペクトルを示す図である。

図13は、実施例11乃至15の酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

図14は、実施例10、16乃至20の酸窒化物蛍光体を $E_x = 400\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

図15は、実施例10、16乃至20の酸窒化物蛍光体を $E_x = 460\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

図16は、実施例10、16乃至20の酸窒化物蛍光体の励起スペクトルを示す図である。

図17は、実施例10、16乃至20の酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

図18は、実施例21乃至24の酸窒化物蛍光体を $E_x = 400\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

図19は、実施例21乃至24の酸窒化物蛍光体を $E_x = 460\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

図20は、実施例21乃至24の酸窒化物蛍光体の励起スペクトルを示す図で

ある。

図21は、実施例21乃至24の酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

図22は、斜方晶系を示す概略図である。

図23は、実施例25のオキシナイトライド蛍光体のX線回折パターンを示す図である。

図24は、実施例26のオキシナイトライド蛍光体のX線回折パターンを示す図である。

図25は、実施例27のオキシナイトライド蛍光体のX線回折パターンを示す図である。

図26は、本発明に係る発光素子を示す平面図である。

図27は、本発明に係る発光素子のA-A'を示す断面図である。

図28は、本発明に係る実施例28の発光装置の発光スペクトルを示す図である。

図29は、本発明に係る実施例28の発光装置の色度座標を示す図である。

図30は、本発明に係るキャップタイプの実施例30の発光装置を示す図である。

図31は、酸窒化物蛍光体の製造方法を示す工程図である。

図32は、酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤Rの含有量の変化による発光効率の変化を示す図である。

図33は、酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤Rの含有量の変化による発光効率の変化を示す図である。

図34は、酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤Rの含有量の変化による色調変化を示すCIE色度図である。

図35は、図34の拡大したCIE色度図である。

図36は、酸窒化物蛍光体をEx=400nmで励起したときの発光スペクトルを示す図である。

図37は、酸窒化物蛍光体をEx=460nmで励起したときの発光スペクトルを示す図である。

図38は、酸窒化物蛍光体の規格化した励起スペクトルを示す図である。

図39は、酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

図40Aは、実施例36の酸窒化物蛍光体を1000倍で撮影したSEM写真であり、図40Bは、実施例36の酸窒化物蛍光体を5000倍で撮影したSEM写真であり、図40Cは、実施例36の酸窒化物蛍光体を10000倍で撮影したSEM写真である。

図41は、酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤Rの含有量の変化による発光効率の変化を示す図である。

図42は、酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤Rの含有量の変化による発光効率の変化を示す図である。

図43は、酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤Rの含有量の変化による色調変化を示すCIE色度図である。

図44は、図43を拡大したCIE色度図である。

図45は、酸窒化物蛍光体をEx=400nmで励起したときの発光スペクトルを示す図である。

図46は、酸窒化物蛍光体をEx=460nmで励起したときの発光スペクトルを示す図である。

図47は、酸窒化物蛍光体の規格化した励起スペクトルを示す図である。

図48は、酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

図49は、酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤Rの含有量の変化によるピーク強度の変化を示す図である。

図50は、酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤Rの含有量の変化による発光効率の変化を示す図である。

図51は、酸窒化物蛍光体をEx=400nmで励起したときの発光スペクトルを示す図である。

図52は、酸窒化物蛍光体をEx=460nmで励起したときの発光スペクトルを示す図である。

図53は、酸窒化物蛍光体の規格化した励起スペクトルを示す図である。

図54は、酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

図55は、実施例79の酸窒化物蛍光体を $E_x = 400\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

図56は、実施例79の酸窒化物蛍光体を $E_x = 460\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

図57は、実施例79の酸窒化物蛍光体の規格化した励起スペクトルを示す図である。

図58は、実施例79の酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

図59Aは、実施例79の酸窒化物蛍光体を1000倍で撮影したSEM写真であり、図59Bは、実施例79の酸窒化物蛍光体を10000倍で撮影したSEM写真である。

図60は、本発明に係る発光装置1の発光スペクトルを示す図である。

図61は、本発明に係る発光装置1の色度座標を示す色度図である。

図62は、酸窒化物蛍光体の製造方法を示す工程図である。

図63は、実施例83乃至87の酸窒化物蛍光体を $E_x = 400\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

図64は、実施例83乃至87の酸窒化物蛍光体を $E_x = 460\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

図65は、実施例83乃至87の酸窒化物蛍光体の励起スペクトルを示す図である。

図66は、実施例83乃至87の酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

図67A、67Bは、実施例83の酸窒化物蛍光体を撮影したSEM写真である。

図68は、実施例88の発光装置の発光スペクトル（シミュレーション）を示す図である。

図69は、実施例88乃至90の発光装置の色度座標（シミュレーション）を示す図である。

図70は、実施例89及び90の発光装置の発光スペクトル（シミュレーション）を示す図である。

図71は、実施例91及び実施例92の発光装置の発光スペクトルを示す図で

ある。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る発光装置、及び該発光装置に用いられる酸窒化物蛍光体、並びにその製造方法を、実施の形態及び実施例を用いて説明する。ただし、本発明は、この実施の形態及び実施例に限定されない。

実施の形態1.

本実施の形態1は、発光素子、特に窒化物半導体素子と組み合わせて用いるのに適した酸窒化物蛍光体に関するものであり、その蛍光体は、窒化物半導体発光素子の光によって励起されてその発光素子からの光とは異なる波長の光を発生するものである。

本実施の形態1に係る酸窒化物蛍光体は、賦活剤に希土類元素を用いており、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素と、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素と、を少なくとも含有する酸窒化物蛍光体結晶を含む蛍光体である。

ここで、酸窒化物蛍光体結晶は、例えば、後述の実施例で示す斜方晶に属する結晶からなる酸窒化物蛍光体である。

上記列記されたII族元素と第IV族元素の組合せは任意であるが、以下の組成のものを使用することが好ましい。

好ましい実施の形態1の酸窒化物蛍光体は、一般式 $L_xM_yO_zN_{((2/3)x+(4/3)y-(2/3)z)}$: R、又は、 $L_xM_yQ_TO_zN_{((2/3)x+(4/3)y+T-(2/3)z)}$: Rの一般式で表される。ここで、Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素である。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素である。Qは、B、Al、Ga、Inからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第III族元素である。Oは、酸素元素である。Nは、窒素元素である。Rは、希土類元素である。 $0.5 < x < 1.5$ 、 $1.5 < y < 2.5$ 、 $0 < T < 0.5$ 、 $1.5 < z < 2.5$ である。

この一般式で表される酸窒化物蛍光体は、少なくとも一部に元素が一定の規則にしたがって配列された結晶を含むようにでき、その結晶から効率よく高輝度の光が発光される。上記一般式において、 $0.5 < X < 1.5$ 、 $1.5 < Y < 2.5$ 、 $0 < T < 0.5$ 、 $1.5 < Z < 2.5$ に設定することにより、発光部である結晶相を比較的容易に形成でき、発光効率の良い輝度の高い蛍光体を提供することができる。

また、上記一般式中、X、Y、Zは、 $X = 1$ 、 $Y = 2$ 、 $Z = 2$ であることが好ましく、この組成のときに、より多くの結晶相が形成されるとともにその結晶性も良好にでき、発光効率及び輝度を高くできる。本実施の形態1の酸窒化物蛍光体に含まれる結晶（結晶相）の割合は、好ましくは50重量%以上、より好ましくは80重量%以上である。

尚、発光輝度等の調整を目的として、含有される結晶の割合を所望の値に設定したい場合には、上記一般式中、X、Y、Zの値により調整することもできる。

但し、上記範囲は好ましい範囲であって、本発明は、上記範囲に限定されるものではない。

具体的には、本発明の酸窒化物蛍光体には、 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{ZnSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{CaGe}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{SrGe}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{BaGe}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{ZnGe}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Be}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{CaSi}_2\text{B}_{0.1}\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{SrSi}_2\text{B}_{0.1}\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{BaSi}_2\text{B}_{0.1}\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{ZnSi}_2\text{B}_{0.1}\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{CaGe}_2\text{B}_{0.01}\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{SrGe}_2\text{Ga}_{0.01}\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{BaGe}_2\text{In}_{0.01}\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{ZnGe}_2\text{Al}_{0.05}\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_2\text{B}_{0.3}\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{CaSi}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3 : \text{Eu}$ 、 $\text{SrSi}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3 : \text{Eu}$ 、 $\text{BaSi}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3 : \text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3 : \text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3 : \text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{1.5}\text{Si}_2.$

$\text{Eu}_{2.5}\text{N}_{2.7}$: Eu、 $\text{Sr}_{1.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{2.5}\text{N}_{2.7}$: Eu、 $\text{Ba}_{1.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{2.5}\text{N}_{2.7}$: Eu、 $\text{Ca}_{1.0}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3$: Eu、 $\text{Ca}_{1.0}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3$: Eu、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_{1.7}$: Eu、 $\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_{1.7}$: Eu、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_{1.7}$: Eu、 $\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.2}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3$: Eu、 $\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.3}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3$: Eu 等で表される酸窒化物蛍光体が含まれる。

また、ここで示すように、本実施の形態1の酸窒化物蛍光体は、OとNとの比を変化させることができ、その比を変化させることにより、色調や輝度を調節することができる。また、 $(L+M) / (O+N)$ で示す陽イオンと陰イオンのモル比を変化させることもでき、それによって微妙に発光スペクトルや強度を調整することも可能である。これは、例えば、真空などの処理を施し、NやOを脱離させること等により可能であるが、本発明は、この方法により限定されるものではない。この酸窒化物蛍光体の組成中には、Li、Na、K、Rb、Cs、Mn、Re、Cu、Ag、Auの少なくとも1種以上含有されていてもよく、これらを添加することにより輝度、量子効率等の発光効率を調整することができる。また、その他の元素も特性を損なわない程度に入っていても良い。

酸窒化物蛍光体に含まれる第II族元素の一部は、賦活剤Rで置換される。第II族元素と前記賦活剤Rとの混合量に対して、前記賦活剤Rの量は、(前記第II族元素と前記賦活剤Rとの混合量) : (前記賦活剤Rの量) = 1 : 0.001乃至1 : 0.8のモル比であることが好ましい。

また、Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素である。本発明において、Lは、Ca、Sr等の単体であってもよいが、CaとSr、CaとBa、SrとBa、CaとMg等、複数の元素の組合せからなっていてもよい。また、Lが複数の元素の組み合わせである場合、その組成比は変化させることができる。例えば、SrとCaとの混合物は、所望により配合比を変えることができる。

特に、Lは、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれるCa、Sr、Baのいずれかを必須とする少なくとも1種以上である第II族元素であることが好ましい。

Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素である。Mも、Si、Ge等を単体であってもよいし、SiとGe、SiとC等の複数の元素の組合せからなっていてもよい。本発明では、上述の第IV族元素を用いることができるが、特にSi、Geを用いることが好ましい。Si、Geを用いることにより安価で結晶性の良好な蛍光体を提供することができる。

特に、Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Hfからなる群から選ばれるSiを必須とする少なくとも1種以上である第IV族元素であることが好ましい。

Rは、希土類元素である。具体的には、Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる1又は2以上の元素である。本発明では、これら希土類元素のうち、Euを用いることが好ましい。また、Euと、希土類元素から選ばれる少なくとも1以上の元素と、を含んでいてもよい。その場合、Rとして、Euが50重量%以上、より好ましくは70%以上含有されていることが好ましい。すなわち、賦活剤Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luからなる群から選ばれるEuを必須とする少なくとも1種以上である希土類元素であることが好ましい。Eu以外の元素は、共賦活剤として、作用するためである。

本実施の形態1では、発光中心に希土類元素であるユウロピウムEuを用いる。ユウロピウムは、主に2価と3価のエネルギー準位を持つ。本実施の形態1の蛍光体は、母体のアルカリ土類金属系窒化ケイ素に対して、Eu²⁺を付活剤として用いる。Eu²⁺は、酸化されやすく、一般に3価のEu₂O₃の組成で市販されている。

尚、本明細書においては、発光中心として、代表例であるEuを用いたものについて説明する場合もあるが、本発明はこれに限定されるものではない。

母体材料として、主成分のL、Mも、それぞれの化合物を使用することができる。これら主成分のL、Mは、金属、酸化物、イミド、アミド、窒化物及び各種塩類などを用いることができる。また、あらかじめ主成分のL、Mの元素を混合し、使用してもよい。

Qは、B、Al、Ga、Inからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第III族元素である。Qも、金属、酸化物、イミド、アミド、窒化物及び各種塩類などを用いることができる。例えば、 B_2O_6 、 H_3BO_3 、 Al_2O_3 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 AlN 、 $GaCl_3$ 、 $InCl_3$ 等である。

Lの窒化物、Mの窒化物、Mの酸化物を母体材料として、混合する。該母体材料中に、Euの酸化物を付活剤として混入する。これらを所望の蛍光体組成になるように秤量し、均一になるまで混合する。特に、該母体材料のLの窒化物、Mの窒化物、Mの酸化物は、 $0.5 < L\text{の窒化物} < 1.5$ 、 $0.25 < M\text{の窒化物} < 1.75$ 、 $2.25 < M\text{の酸化物} < 3.75$ 、のモル比で混合されていることが好ましい。すなわち、これらの母体材料を、 $L_xM_yO_zN_{((2/3)x+y-(2/3)z-\alpha)} : R$ 又は $L_xM_yQ_tO_zN_{((2/3)x+y+t-(2/3)z-\alpha)} : R$ の組成比となるように、所定量を秤量して混合する。

(酸窒化物蛍光体の製造方法)

次に、本実施の形態1に係る酸窒化物蛍光体、 $CaSi_2O_2N_2 : Eu$ の製造方法を説明する。尚、本発明は、以下の製造方法に限定されるものではない。

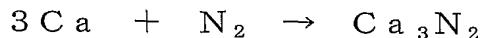
まず、Caの窒化物、Siの窒化物、Siの酸化物、Euの酸化物を準備する。これら原料は、精製したものを用いる方が良いが、市販のものを用いても良い。

1. Caの窒化物の準備

最初に、原料のCaを粉碎する。原料のCaは、単体を使用することが好ましいが、イミド化合物、アミド化合物、CaOなどの化合物を使用することもできる。また原料Caは、B、Gaなどを含有するものでもよい。原料のCaは、アルゴン雰囲気中、グローブボックス内で粉碎を行う。粉碎により得られたCaは、平均粒径が約 $0.1 \mu m$ から $1.5 \mu m$ であることが好ましいが、この範囲に限定されない。Caの純度は、2N以上であることが好ましいが、これに限定されない。

次に、粉碎した原料のCaを、窒素雰囲気中で窒化する。Caの窒化物は、粉碎したCaを窒素雰囲気中、 $600 \sim 900^{\circ}C$ で、約5時間、窒化することにより、得ることができる。この反応式を、式1に示す。

(式1)



Caの窒化物は、高純度のものが好ましいことはいうまでもない。Caの窒化物として、市販のものも使用することができる。

次に、Caの窒化物を粉碎する。Caの窒化物を、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉碎を行う。

2. Siの窒化物の準備

最初に、原料のSiを粉碎する。原料のSiは、単体を使用することが好ましいが、窒化物化合物、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。例えば、 Si_3N_4 、 $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ 、 Mg_2Si 、 Ca_2Si 、 SiC などである。原料のSiの純度は、3N以上のものが好ましいが、B、Gaなどが含有されていてもよい。Siも、原料のCaの場合と同様に、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉碎を行う。Si化合物の平均粒径は、約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ から $1.5\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。

原料のSiを、窒素雰囲気中で窒化する。窒化ケイ素は、ケイ素Siを窒素雰囲気中、 $800\sim1200^\circ\text{C}$ で、約5時間、窒化することにより得られる。この反応式を、式2に示す。

(式2)



本発明で使用する窒化ケイ素は、高純度のものが好ましいことはいうまでもない。尚、窒化ケイ素として、市販のものを使用してもよい。

次に、Siの窒化物を粉碎する。

3. Siの酸化物の準備

Siの酸化物である SiO_2 は、市販のものを用いる（和光純薬製 Silicon Dioxide 99.9%，190-09072）。

以上のようにして精製又は製造を行った原料（Caの窒化物、Siの窒化物、Siの酸化物、Euの酸化物）を所定のモル量になるように秤量する。

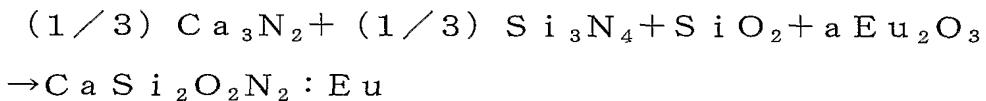
そして、その秤量した原料を、混合する。

次に、Caの窒化物、Siの窒化物、Siの酸化物、Euの酸化物の混合物を

アンモニア雰囲気中、約1500°Cで、焼成する。その焼成された混合物を坩堝に投入し、焼成する。

混合及び焼成により、 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ で表される酸窒化物蛍光体を得ることができる。この焼成による基本構成元素の反応式を、式3に示す。

(式3)



ただし、この組成は、配合比率より推定される代表組成であり、その比率の近傍では、実用に耐える十分な特性を有する。また、各原料の配合比率を変更することにより、目的とする蛍光体の組成を変更することができる。

焼成は、管状炉、小型炉、高周波炉、メタル炉などを使用することができる。焼成温度は、特に限定されないが、1200から1700°Cの範囲で焼成を行うことが好ましく、1400から1700°Cの焼成温度が、さらに好ましい。蛍光体の原料は、窒化ホウ素(BN)材質の坩堝、ポートを用いて焼成を行うことが好ましい。窒化ホウ素材質の坩堝の他に、アルミナ(Al_2O_3)材質の坩堝を使用することもできる。

また、還元雰囲気は、窒素雰囲気、窒素一水素雰囲気、アンモニア雰囲気、アルゴン等の不活性ガス雰囲気等である。

以上の製造方法を使用することにより、目的とする酸窒化物蛍光体を得ることが可能である。

なお、Bを含む $\text{Ca}_x\text{Si}_y\text{B}_z\text{O}_{z-\alpha} \text{N}_{((2/3)x+y+z-(2/3)z-\alpha)} : \text{Eu}$ で表される酸窒化物蛍光体は、以下のようにして製造することができる。

あらかじめ、Euの酸化物に、Bの化合物 H_3BO_3 を乾式混合する。Euの化合物として、酸化ユロピウムを使用するが、前述の他の構成元素と同様、金属ユロピウム、窒化ユロピウムなども使用可能である。このほか、原料のEuは、イミド化合物、アミド化合物を用いることもできる。酸化ユロピウムは、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。Bの化合物を乾式混合するが、湿式混合することもできる。

Bの化合物 H_3BO_3 を例にとって、酸窒化物蛍光体の製造方法を説明するが、

B以外の成分構成元素には、Li、Na、K等があり、これらの化合物、例えば、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 RbCl 、 CsCl 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 、 HfCl_4 、 MnO_2 、 ReCl_5 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 AgNO_3 、 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 GeO_2 、 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 等を使用することができる。

EuとBの混合物を粉碎する。粉碎後のEuとBの混合物の平均粒径は、約0.1 μm から1.5 μm であることが好ましい。

上記粉碎を行った後、前述の $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ の製造工程とほぼ同様に、Caの窒化物、Siの窒化物、Siの酸化物、Bを含有するEuの酸化物、を混合する。該混合後、焼成を行い、目的の酸窒化物蛍光体を得ることができる。

以上の実施の形態1の酸窒化物蛍光体は、YAG系蛍光体と同等以上の安定性を有し、さらに以下のような特徴がある。

(1) 本実施の形態1の酸窒化物蛍光体は、その組成及び組成比を選ぶことにより、青緑色領域～黄赤色領域の比較的広い範囲において所望の発光色を設定でき、色調、発光輝度、量子効率等も幅広く調整できる。

例えば、II族元素を2種以上使用して、その比率を変えることにより、色調、発光輝度、量子効率を調整できる。

(2) YAG系蛍光体は、紫外～短波長の可視領域の光による励起ではほとんど発光しないが、本実施の形態1の酸窒化物蛍光体は、紫外～短波長の可視領域の光の励起により高い発光効率が得られる。

すなわち、本実施の形態1の酸窒化物蛍光体により紫外～短波長の可視領域の発光素子との組み合わせに適した蛍光体を提供できる。

(3) 結晶質であることから、粉体又は粒体として容易に製造することができ、その取り扱い及び加工が容易である。

実施の形態2.

図1は、本発明に係る実施の形態2の発光装置の構成を示す断面図であり、本発光装置は、発光素子と、該発光素子からの光の少なくとも一部を波長変換する

第1の蛍光体とを少なくとも有する。ここで、特に、本実施の形態2の発光装置では、第1の蛍光体として、実施の形態1の酸窒化物蛍光体が用いられていることを特徴としている。

尚、本明細書において、色名と色度座標との関係は、JIS Z 8110を参考している。

実施の形態2の発光装置において、発光素子10は、サファイア基板1と、サファイア基板1の上に形成された半導体層2と、半導体層2の上に形成された正負の電極により構成されている。その発光素子10は、リードフレーム13aのカップ内にダイボンディングされて、その正負の電極がそれぞれリードフレーム13aとリードフレーム13bに導電性ワイヤ14で接続されている。そして、発光素子10を覆うようにリードフレーム13aのカップ内には蛍光体11を含むコーティング部材12が形成されている。さらに、発光素子及び蛍光体11を含むコーティング部材が設けられたリードフレーム13a及びリードフレーム13bの全体を覆うようにモールド部材15が形成されている。

実施の形態2の発光装置において、発光素子10の半導体層2は発光層（図示しない）を含む複数の層からなっており、この発光層は、発光ピーク波長が紫外から青色領域の500nm以下になるようにその組成が調整されている。また、該半導体層2の同一平面側に正負の電極3が形成されている。

本実施の形態2の発光装置は、以下のように作製される。

まず、発光素子10をダイボンダーにセットし、カップが設けられたリードフレーム13aにフェイスアップしてダイボンド（接着）する。ダイボンド後、リードフレーム13をワイヤーボンダーに移送し、発光素子の負電極3をカップの設けられたリードフレーム13aに金線でワイヤーボンドし、正電極3をもう一方のリードフレーム13bにワイヤーボンドする。

次に、モールド装置に移送し、モールド装置のディスペンサーでリードフレーム13のカップ内に蛍光体11及びコーティング部材12を注入する。この際、蛍光体11とコーティング部材12とは、あらかじめ所望の割合に均一に混合しておく。

コーティング後、あらかじめモールド部材15が注入されたモールド型枠の中

にリードフレーム 13 を浸漬した後、型枠をはずして樹脂を硬化させることにより、図 1 に示すような砲弾型の発光装置が作製される。

以下、本実施の形態 2 の発光装置の各構成部材について詳細に説明する。

(蛍光体 11)

蛍光体 11 は、実施の形態 1 の酸窒化物蛍光体が含まれている。また、蛍光体 11 は、酸窒化物蛍光体と第 2 の蛍光体とを組み合わせたものも使用することができる。

(発光素子 10)

本実施の形態 2において発光素子 10 は、酸窒化物蛍光体を効率よく励起することができる波長の光を発光できる発光層を有する半導体発光素子であることが好ましい。このような半導体発光素子の材料として、BN、SiC、ZnSe や GaN、InGaN、InAlGaN、AlGaN、BA1GaN、BInAlGaNなど種々の半導体を挙げることができる。これらの元素に不純物元素として Si や Znなどを含有させ発光中心とすることもできる。蛍光体 11（酸窒化物蛍光体）を効率良く励起できる紫外領域の光、又は可視光のうち比較的短波長の光を効率よく発光可能な半導体材料として特に、窒化物半導体（例えば、AlGaN を含む窒化物半導体、InGaN を含む窒化物半導体として $In_xAl_{1-x}N$ 、 $0 \leq X, Y \leq 1$ ）がより好適に挙げられる。

また、半導体発光素子の構造としては、MIS接合、PIN接合やpn接合などを有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構成のものが好適に挙げられる。半導体層の材料やその混晶比によって発光波長を種々選択することができる。また、半導体活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた单一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることでより出力を向上させることもできる。

発光素子 10 を窒化物半導体により構成する場合、サファイア、スピネル、SiC、Si、ZnO、GaAs、GaN 等の材料からなる基板が好適に用いられる。結晶性の良い窒化物半導体を量産性よく形成させるためにはサファイア基板を利用することが好ましい。このサファイア基板上に HVPE 法や MOCVD 法などを用いて窒化物半導体を形成させることができる。具体的には、サファイア基板上に GaN、AlN、GaNIN 等の低温で成長させ非単結晶となるバッフ

ア層を形成しその上にp n接合を有する窒化物半導体を形成させる。

窒化物半導体を使用したp n接合を有する紫外領域を効率よく発光可能な発光素子は、例えば、以下のようにして作製される。

まず、バッファ層上に、サファイア基板のオリフラ面と略垂直にSiO₂をストライプ状に形成する。次に、ストライプ上にH V P E法を用いてGaNをE L O G (Epitaxial Lateral Over Grows GaN) 成長させる。続いて、MOCVD法により、n型窒化ガリウムで形成した第1のコンタクト層、n型窒化アルミニウム・ガリウムで形成させた第1のクラッド層、窒化インジウム・アルミニウム・ガリウムの井戸層と窒化アルミニウム・ガリウムの障壁層を複数積層させた多重量子井戸構造の活性層、p型窒化アルミニウム・ガリウムで形成した第2のクラッド層、p型窒化ガリウムで形成した第2のコンタクト層を順に積層させる。このようにして、ダブルヘテロ構造の窒化物半導体発光素子が作製される。

また、活性層をリッジストライプ形状としガイド層で挟むと共に共振器端面を設け本発明に利用可能な半導体レーザー素子とすることもできる。

尚、窒化物半導体は、不純物をドープしない状態でn型導電性を示すが、発光効率を向上させること等を目的として、所望のキャリア濃度のn型窒化物半導体を形成するためには、n型ドーパントとしてSi、Ge、Se、Te、C等を適宜導入することが好ましい。一方、p型窒化物半導体を形成する場合は、p型ドーパントであるZn、Mg、Be、Ca、Sr、Ba等をドープさせることが好ましい。また、窒化物半導体は、p型ドーパントをドープしただけではp型化にくいためp型ドーパント導入後に、炉による加熱やプラズマ照射等により低抵抗化することが好ましい。サファイア基板を除去しない場合は、第1のコンタクト層の表面までp型側からエッチングすることにより第1のコンタクト層の一部を露出させ、各コンタクト層上にそれぞれ電極を形成する。その後、半導体ウエハーからチップ状にカットすることにより、窒化物半導体からなる発光素子(例えば、図1に示す構造の窒化物半導体発光素子)が作製される。

本実施の形態2の発光装置において、蛍光体11を発光素子10の表面近傍に固着する際に、量産性よく形成させるために、樹脂(透光性樹脂)を利用するこことが好ましい。この場合、蛍光体11の発光波長との関係、及び透光性樹脂の劣

化防止の両方を考慮した場合、発光素子10は紫外域に発光スペクトルを有し、その発光ピーク波長が360 nm以上420 nm以下のもの、又は450 nm以上470 nm以下のものを使用することが好ましい。

ここで、本実施の形態2で用いられる半導体発光素子10は、不純物濃度 $10^{17} \sim 10^{20} / \text{cm}^3$ となるように形成されるn型コンタクト層のシート抵抗 R_n と、透光性p電極のシート抵抗 R_p とが、 $R_p \geq R_n$ の関係となるように調節されていることが好ましい。n型コンタクト層は、好ましくは、膜厚 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $4 \sim 6 \mu\text{m}$ の厚さに形成されることが好ましく、そのシート抵抗 R_n は $10 \sim 15 \Omega/\square$ と見積もられる。したがって、透光性p電極のシート抵抗 R_p が $10 \sim 15 \Omega/\square$ 以上になるように厚さを設定することが好ましい。具体的には、透光性p電極は、 $150 \mu\text{m}$ 以下の厚さの薄膜で形成されていてもよい。

また、透光性p電極が、金および白金族元素の群から選択された1種と、少なくとも1種の他の元素とから成る多層膜または合金で形成される場合には、含有されている金または白金族元素の含有量により透光性p電極のシート抵抗の調整をすると安定性および再現性が向上される。金または金属元素は、本発明に使用する半導体発光素子の波長領域における吸収係数が高いので、透光性p電極に含まれる金又は白金族元素の量は少ないほど透過性がよくなる。従来の半導体発光素子はシート抵抗の関係が $R_p \leq R_n$ であったが、本実施の形態2では、 $R_p \geq R_n$ に調整されるので、透光性p電極は従来のものと比較して薄膜に形成されることとなるが、このとき金または白金族元素の含有量を減らすことで薄膜化が容易に行える。

上述のように、本発明で用いられる半導体発光素子10は、n型コンタクト層のシート抵抗 $R_n \Omega/\square$ と、透光性p電極のシート抵抗 $R_p \Omega/\square$ とが、 $R_p \geq R_n$ の関係を成していることが好ましい。半導体発光素子10を作製した後に、 R_n を測定するのは難しく、 R_p と R_n との関係を知るのは実質上不可能であるが、発光時の光強度分布の状態からどのような R_p と R_n との関係になっているのかを知ることができる。

透光性p電極とn型コンタクト層とが $R_p \geq R_n$ の関係であるとき、前記透光

性 p 電極上に接して延長伝導部を有する p 側台座電極を設けると、さらなる外部量子効率の向上を図ることができる。延長伝導部の形状及び方向に制限はなく、延長伝導部が衛線上である場合、光を遮る面積が減るので好ましいが、メッシュ状でもよい。また形状は、直線状以外に、曲線状、格子状、枝状、鉤状でもよい。このとき p 側台座電極の総面積に比例して遮光効果が増大するため、遮光効果が発光増強効果を上回らないように延長導電部の線幅及び長さを設計するのがよい。

本実施の形態 2 では、上述したように、発光素子 10 として、紫外発光の発光素子だけではなく、青色に発光する発光素子を使用することもできる。青色に発光する発光素子 10 も、I II I 族窒化物系化合物発光素子であることが好ましい。そのような発光素子 10 は、例えばサファイア基板 1 上に GaN バッファ層を介して、Si がアンドープの n 型 GaN 層、Si がドープされた n 型 GaN からなる n 型コンタクト層、アンドープ GaN 層、多重量子井戸構造の発光層 (GaN 障壁層 / InGaN 井戸層の量子井戸構造) 、Mg がドープされた p 型 GaN からなる p 型 GaN からなる p クラッド層、Mg がドープされた p 型 GaN からなる p 型コンタクト層が順次積層された積層構造を有し、以下のように電極が形成されている。但し、この構成と異なる発光素子も使用できる。

p オーミック電極は、p 型コンタクト層上のほぼ全面に形成され、その p オーミック電極上的一部に p パット電極が形成される。

また、n 電極は、エッチングにより p 型コンタクト層からアンドープ GaN 層を除去して n 型コンタクト層の一部を露出させ、その露出された部分に形成される。

なお、本実施の形態では、多重量子井戸構造の発光層を用いたが、本発明は、これに限定されるものではなく、例えば、InGaN を利用した单一量子井戸構造としても良いし、Si、Zn がドープされた GaN を利用しても良い。

また、発光素子 10 の発光層は、In の含有量を変化させることにより、420 nm から 490 nm の範囲において主発光ピーク波長を変更することができる。また、発光ピーク波長は、上記範囲に限定されるものではなく、360～550 nm に発光ピーク波長を有しているものを使用することができる。

(コーティング部材 12)

コーティング部材12（光透光性材料）は、リードフレーム13のカップ内に設けられるものであり蛍光体11と混合して用いられる。コーティング部材12の具体的材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコーン樹脂などの温度特性、耐候性に優れた透明樹脂、シリカゾル、ガラス、無機バインダーなどが用いられる。また、蛍光体と共に拡散剤、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウムなどを含有させても良い。また、光安定化剤や着色剤を含有させても良い。

（リードフレーム13）

リードフレーム13は、マウントリード13aとインナーリード13bとから構成される。

マウントリード13aは、発光素子10を配置させるものである。マウントリード13aの上部は、カップ形状になっており、カップ内には発光素子10がダイボンドされる。該発光素子10を覆うように、カップ内は前記蛍光体11と前記コーティング部材12とで覆っている。尚、カップ内に発光素子10を複数配置しマウントリード13aを複数の発光素子10の共通電極として利用することもできる。この場合、十分な電気伝導性と導電性ワイヤ14との接続性が求められる。発光素子10とマウントリード13aのカップとのダイボンド（接着）は、熱硬化性樹脂などによって行うことができる。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、イミド樹脂などが挙げられる。また、フェースダウン発光素子10などによりマウントリード13aとダイボンドすると共に電気的接続を行うには、Ag—ペースト、カーボンペースト、金属バンプなどを用いることができる。また、無機バインダーを用いることもできる。

インナーリード13bは、マウントリード13a上に配置された発光素子10の電極3から延びる導電性ワイヤ14と接続される。インナーリード13bは、マウントリード13aとのショートを避けるため、マウントリード13aから離れた位置に配置されることが好ましい。マウントリード13a上に複数の発光素子10を設ける場合は、各導電性ワイヤ同士が接触しないように配置できる構成にする必要がある。インナーリード13bは、マウントリード13aと同様の材質を用いることが好ましく、鉄、銅、鉄入り銅、金、白金、銀などを用いること

ができる。

(導電性ワイヤ)

導電性ワイヤ14は、発光素子10の電極3とリードフレーム13とを電気的に接続するものである。導電性ワイヤ14は、電極3とオーミック性、機械的接続性、電気導電性及び熱伝導性が良いものが好ましい。導電性ワイヤ14の具体的材料としては、金、銅、白金、アルミニウムなどの金属及びそれらの合金などが好ましい。

(コーティング部材12).

蛍光体11は、有機材料である樹脂や無機材料であるガラスなど種々のコーティング部材(バインダー)を用いて、付着させることができる。コーティング部材12は、蛍光体11を発光素子10や窓部107等に固着させるためのバインダーとしての役割を有することもある。コーティング部材(バインダー)として有機物を使用する場合、具体的な材料として、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコーンなどの耐候性に優れた透明樹脂が好適に用いられる。特に、シリコーンを用いると、信頼性に優れ、且つ蛍光体11の分散性を向上させることができ好ましい。

また、コーティング部材(バインダー)12として、窓部107の熱膨張率と近似である無機物を使用すると、蛍光体108を良好に前記窓部107に密着させることができ好ましい。具体的方法として、沈降法やゾルーゲル法、スプレー法等を用いることができる。例えば、蛍光体11、108に、シラノール(Si(OEt)₃OH)、及びエタノールを混合してスラリーを形成し、該スラリーをノズルから吐出させた後、300°Cにて3時間加熱してシラノールをSiO₂とし、蛍光体を所望の場所に固着させることができる。

また、無機物である結着剤をコーティング部材(バインダー)12、109として用いることもできる。結着剤とは、いわゆる低融点ガラスであり、微細な粒子であり、且つ紫外から可視領域のふく射線に対して吸収が少なく、コーティング部材(バインダー)12、109中にて極めて安定であることが好ましい。

また、粒径の大きな蛍光体をコーティング部材(バインダー)12、109に付着させる場合、融点が高くても粒子が超微粉体である結着剤、例えば、シリカ、

アルミナ、あるいは沈殿法で得られる細かい粒度のアルカリ土類金属のピロリン酸塩、正りん酸塩などを使用することが好ましい。これらの結着剤は、単独、若しくは互いに混合して用いることができる。

ここで、上記結着剤の塗布方法について述べる。結着剤は、結着効果を十分に高めるため、ビヒクル中に湿式粉碎して、スラリー状にして、結着剤スラリーとして用いることが好ましい。前記ビヒクルとは、有機溶媒あるいは脱イオン水に少量の粘結剤を溶解して得られる高粘度溶液である。例えば、有機溶媒である酢酸ブチルに対して粘結剤であるニトロセルロースを 1 w t % 含有させることにより、有機系ビヒクルが得られる。

このようにして得られた結着剤スラリーに、蛍光体 11、108 を含有させて塗布液を作製する。塗布液中のスラリーの添加量は、塗布液中の蛍光体量に対してスラリー中の結着剤の総量が、1～3 % w t 程度とすることができる。光束維持率の低下を抑制するため、結着剤の添加量が少ない方が好ましい。

前記塗布液を前記窓部 107 の背面に塗布する。その後、温風あるいは熱風を吹き込み乾燥させる。最後に 400°C～700°C の温度でベーキングを行い、前記ビヒクルを飛散させる。これにより所望の場所に蛍光体層が結着剤にて付着される。

(モールド部材)

モールド部材 15 は、発光素子 10、蛍光体 11、コーティング部材 12、リードフレーム 13 及び導電性ワイヤ 14などを外部から保護するために設けられている。モールド部材 15 は、外部からの保護目的の他に、視野角を広げたり、発光素子 10 からの指向性を緩和したり、発光を収束、拡散させたりする目的も併せ持っている。これらの目的を達成するためモールド部材は、所望の形状にすることができる。また、モールド部材 15 は、凸レンズ形状、凹レンズ形状の他、複数積層する構造であっても良い。モールド部材 15 の具体的な材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコーン樹脂、シリカゲル、ガラスなどの透光性、耐候性、温度特性に優れた材料を使用することができる。モールド部材 15 には、拡散剤、着色剤、紫外線吸収剤や蛍光体を含有させることもできる。拡散剤としては、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム等が好ましい。コーテ

イング部材 1 2との材質の反発性を少なくするため、屈折率を考慮するため、同材質を用いることが好ましい。

以上のように構成された実施の形態 2 の発光装置により、種々の発光色の発光装置が実現できる。

例えば、実施の形態 2 の発光装置において、紫外の発光素子と酸窒化物蛍光体を組み合わせることにより、酸窒化物蛍光体の発光色と同じ発光色の発光装置が実現できる。

また、青色発光素子と酸窒化物蛍光体を組み合わせることにより、発光素子の発光色から酸窒化物蛍光体の発光色の間（中間）の発光色の発光装置が実現できる。

また、本実施の形態 2 の発光装置は、本発明に係る酸窒化物蛍光体が幅広い範囲で発光色、発光輝度等の調整が可能であることから、種々の色調の発光装置が実現できる。

またさらに、本実施の形態 2 の発光装置は、本発明に係る酸窒化物蛍光体が輝度の高い発光が可能であるかつ発光効率が高いことから、輝度が高くかつ発光効率の高い発光装置が提供できる。

実施の形態 3 .

図 2 は、本発明に係る実施の形態 3 の発光装置の構成を示す平面図（図 2 A）と断面図（図 2 B）である。この実施の形態 3 の発光装置は、表面実装型の発光装置である。本実施の形態 3 の発光装置では、発光素子 1 0 1 として、紫外領域の光を発光する窒化物半導体発光素子を用いることができるし、青色領域の光を発光する窒化物半導体発光素子を用いることもできる。尚、具体的構成については、実施の形態 2 の発光素子と同様である。

ここでは、紫外領域の光を発光する発光素子 1 0 1 を例にとって、説明する。本実施の形態 3において、発光素子 1 0 1 は、発光層として発光ピーク波長が約 370 nm の InGaN 半導体を有する窒化物半導体発光素子である。より具体的な LED の素子構造としてサファイア基板上に、アンドープの窒化物半導体である n 型 GaN 層、 Si ドープの n 型電極が形成され n 型コンタクト層となる G

a N層、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、窒化物半導体であるn型AlGaN層、InGaN井戸層を含む单一量子井戸構造の発光層が積層された構造を有する。その発光層上にはMgがドープされたp型クラッド層としてAlGaN層、Mgがドープされたp型コンタクト層であるGaN層がさらに順次積層されている。なお、サファイア基板上には低温でGaN層を成長させたバッファ層が形成されている。また、p型半導体は、成膜後400°C以上でアニールさせてある。以上のような積層構造において、エッチングによりサファイア基板上の窒化物半導体に同一面側で、pn各コンタクト層表面を露出させる。露出されたn型コンタクト層の上にn電極が帯状に形成され、残したp型コンタクト層のほぼ全面に、金属薄膜から成る透光性p電極が形成される。さらに透光性p電極の上にはn電極と平行に台座電極がスパッタリング法を用いて形成されている。

実施の形態3では、中央部に凹部を有し、且つ前記凹部の両側にコバール製のリード電極102が気密絶縁的に挿入固定されたベース部とからなるコバール製パッケージ105を用いる。前記パッケージ105及びリード電極102の表面にはNi/Ag層が設けられている。パッケージ105の凹部内に、Ag-Sn合金にて上述の発光素子101がダイボンドされる。このように構成することにより、発光装置の構成部材を全て無機物とすることで、発光素子101から放出される発光が紫外領域或いは可視光の短波長領域であったとしても飛躍的に信頼性の高い発光装置が得られる。

次に、ダイボンドされた発光素子101の各電極と、パッケージ凹部底面から露出された各リード電極102とをそれぞれAgワイヤ104にて電気的導通させる。パッケージの凹部内の水分を十分に排除した後、中央部にガラス窓部107を有するコバール製リッド106にて封止しシーム溶接を行う。ガラス窓部には、あらかじめニトロセルロース90wt%とγ-アルミナ10wt%からなるスラリーに対してCaSi₂O₂N₂:Eu、(Y_{0.8}Gd_{0.2})₃Al₅O₁₂:Ce等を含む蛍光体108を含有させ、リッド106の透光性窓部107の背面に塗布し、220°Cにて30分間加熱硬化することにより色変換部材を構成してある。こうして形成された発光装置を発光させると白色が高輝度に発光可能な発光ダイオードとすることができます。これによって色度調整が極めて簡単で量産性、

信頼性に優れた発光装置とすることできる。以下、本発明の各構成について詳述する。

尚、コーティング部材（バインダー）102として、窓部107の熱膨張率と近似である無機物を使用すると、蛍光体108を良好に前記窓部107に密着させることができ好ましい。密着方法として、沈降法やゾルゲル法、スプレー法等を用いることができる。例えば、蛍光体108に、シラノール（Si(OEt)₃O⁺H⁻）及びエタノールを混合してスラリーを形成し、該スラリーをノズルから吐出させた後、300°Cにて3時間加熱してシラノールをSiO₂とし、蛍光体を所望の場所に固着させることができる。

また、無機物である結着剤をコーティング部材（バインダー）109として用いることもできる。結着剤とは、いわゆる低融点ガラスであり、微細な粒子であり、且つ紫外から可視領域のふく射線に対して吸収が少なく、コーティング部材（バインダー）109中にて極めて安定であることが好ましい。

以上のように構成された実施の形態3の発光装置は、実施の形態2と同様の作用効果を有する。

実施の形態4.

実施間の形態4の発光装置は、実施の形態2又は3の発光装置において、蛍光体11、108として、酸窒化物蛍光体と共に、第2の蛍光体が含まれているものである。

第2の蛍光体としては、Eu等のランタノイド系、Mn等の遷移金属系の元素により主に付活されるアルカリ土類ハロゲンアパタイト蛍光体、アルカリ土類金属ホウ酸ハロゲン蛍光体、アルカリ土類金属アルミニン酸塩蛍光体、アルカリ土類ケイ酸塩、アルカリ土類硫化物、アルカリ土類チオガレート、アルカリ土類窒化ケイ素、ゲルマン酸塩、又は、Ce等のランタノイド系元素で主に付活される希土類アルミニン酸塩、希土類ケイ酸塩、又は、Eu等のランタノイド系元素で主に賦活される有機及び有機錯体等から選ばれる少なくともいずれか1以上であることが好ましい。具体例として、下記の蛍光体が挙げられるが、これに限定されない。

E u等のラントノイド系、M n等の遷移金属系の元素により主に付活されるアルカリ土類ハロゲンアパタイト蛍光体としては、M₅(PO₄)₃X:R(Mは、Sr、Ca、Ba、Mg、Znから選ばれる少なくとも1種以上である。Xは、F、Cl、Br、Iから選ばれる少なくとも1種以上である。Rは、Eu、Mn、EuとMn、のいずれか1以上である。)などがある。

アルカリ土類金属ホウ酸ハロゲン蛍光体としては、M₂B₅O₉X:R(Mは、Sr、Ca、Ba、Mg、Znから選ばれる少なくとも1種以上である。Xは、F、Cl、Br、Iから選ばれる少なくとも1種以上である。Rは、Eu、Mn、EuとMn、のいずれか1以上である。)などがある。

アルカリ土類金属アルミニン酸塩蛍光体としては、SrAl₂O₄:R、Sr₄A₁₁₄O₂₅:R、CaAl₂O₄:R、BaMg₂Al₁₆O₂₇:R、BaMg₂Al₁₆O₁₂:R、BaMgAl₁₀O₁₇:R(Rは、Eu、Mn、EuとMn、のいずれか1以上である。)などがある。

アルカリ土類硫化物蛍光体としては、La₂O₂S:Eu、Y₂O₂S:Eu、Gd₂O₂S:Euなどがある。

C e等のラントノイド系元素で主に賦活される希土類アルミニン酸塩蛍光体としては、Y₃Al₅O₁₂:Ce、(Y_{0.8}Gd_{0.2})₃Al₅O₁₂:Ce、Y₃(Al_{0.8}Ga_{0.2})₅O₁₂:Ce、(Y, Gd)₃(Al, Ga)₅O₁₂の組成式で表されるYAG系蛍光体などがある。

その他の蛍光体としては、ZnS:Eu、Zn₂GeO₄:Mn、Mg₂S₄:Eu(Mは、Sr、Ca、Ba、Mg、Znから選ばれる少なくとも1種以上である。Xは、F、Cl、Br、Iから選ばれる少なくとも1種以上である。)などがある。また、M₂Si₅N₈:Eu、MSi₇N₁₀:Eu、M_{1.8}Si₅O_{0.2}N₈:Eu、M_{0.9}Si₇O_{0.1}N₁₀:Eu(Mは、Sr、Ca、Ba、Mg、Znから選ばれる少なくとも1種以上である。)などもある。

上述の第2の蛍光体は、所望に応じてEuに代えて、又は、Euに加えてTb、Cu、Ag、Au、Cr、Nd、Dy、Co、Ni、Tiから選択される1種以上を含有させることもできる。

また、上記蛍光体以外の蛍光体であって、同様の性能、効果を有する蛍光体も

使用することができる。

これらの第2の蛍光体として、発光素子10、101の励起光により、黄色、赤色、緑色、青色に発光スペクトルを有する蛍光体を使用することができるほか、これらの中間色である黄色、青緑色、橙色などに発光スペクトルを有する蛍光体も使用することができる。これらの第2の蛍光体を第1の蛍光体と組み合わせて使用することにより、種々の発光色を有する発光装置を製造することができる。

例えば、第1の蛍光体である緑色から黄色に発光する $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、又は $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ と、第2の蛍光体である青色に発光する($\text{Sr, Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}$ 、赤色に発光する($\text{Ca, Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ と、からなる蛍光体11、108を使用することによって、演色性の良好な白色に発光する発光装置を提供することができる。これは、色の三源色である赤・青・緑を使用しているため、第1の蛍光体及び第2の蛍光体の配合比をえることのみで、所望の白色光を実現することができる。

特に、励起光源に460 nm近傍の光を用いて、酸窒化物蛍光体と第2の蛍光体に照射させたとき、酸窒化物蛍光体が500 nm近傍の光を発光する。これにより、演色性に優れた白色系発光装置を提供することができる。

上記蛍光体11、108の粒径は、 $1 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $2 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ である。特に、 $5 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ が好ましい。 $2 \mu\text{m}$ より小さい粒径を有する蛍光体は、凝集体を形成しやすい傾向にある。一方、 $5 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ の粒径範囲の蛍光体は、光の吸収率及び変換効率が高い。このように、光学的に優れた特徴を有する粒径の大きな蛍光体を含有させることにより、発光装置の量産性が向上する。

ここで粒径は、空気透過法で得られる平均粒径を指す。具体的には、気温25°C、湿度70%の環境下において、 1cm^3 分の試料を計り取り、専用の管状容器にパッキングした後、一定圧力の乾燥空気を流し、差圧から比表面積を読みとり、平均粒径に換算した値である。本発明で用いられる蛍光体の平均粒径は $2 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。また、この平均粒径値を有する蛍光体が、頻度高く含有されていることが好ましい。また、粒度分布も狭い範囲に分布しているものが好ましく、特に、微粒子 $2 \mu\text{m}$ 以下の少ないものが好ましい。

このように粒径、及び粒度分布のバラツキが小さい蛍光体を用いることにより、より色ムラが抑制され、良好な色調を有する発光装置が得られる。

図2の発光装置における蛍光体108の配置場所は発光素子101との位置関係において種々の場所に配置することができる。例えば、発光素子101を被覆するモールド材料中に、蛍光体108を含有させることができる。また、発光素子101と蛍光体108とを、間隙をおいて配置しても良いし、発光素子101の上部に蛍光体108を、直接載置しても良い。

以上のように構成された実施の形態4の発光装置は、実施の形態2の発光装置と同様の効果を有する上に以下のようない効果を有する。

すなわち、実施の形態4の発光装置では、酸窒化物蛍光体に加えさらに第2の蛍光体を用いることにより、酸窒化物蛍光体の発光と第2の蛍光体の発光の混色による発光色の発光装置、又は発光素子（可視光の発光素子）の発光と酸窒化物蛍光体の発光と第2の蛍光体の発光の混色による発光色の発光装置が実現できる。

また、本実施の形態4の発光装置では、第2の蛍光体の種類及び酸窒化物蛍光体に対する比率を変更することにより、幅広い範囲で発光色、発光輝度等の調整が可能となり、実施の形態2及び3よりさらに多くの種類の色調の実現が可能になる。

実施の形態5.

本発明に係る実施の形態5は、SrSi₂O₂N₂:Euで表される酸窒化物蛍光体の製造方法であり、図31は、実施の形態5の酸窒化物蛍光体の製造方法を示す工程図である。

本製造方法では、まず、Srの窒化物、Siの窒化物、Siの酸化物、Euの酸化物を準備する。これら原料は、精製したものを用いる方が良いが、市販のものを用いても良い。具体的には、以下の方法により酸窒化物蛍光体を製造する。

原料のSrに窒化物としてSr₃N₂を使用する。原料としては、イミド化合物、アミド化合物、SrOなどの化合物を使用することもできるし、Sr単体を使用することもできる。また原料Srは、B、Gaなどを含有するものでもよい。

Srの窒化物Sr₃N₂を粉碎する（P1）。

原料のSiの窒化物として Si_3N_4 を使用する。原料としては、他の窒化物化合物、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできるし、Si単体を使用することもできる。例えば、 $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ 、 Mg_2Si 、 Ca_2Si 、 SiC などである。原料のSiの純度は、3N以上のものが好ましいが、B、Gaなどが含有されていてもよい。

Siの窒化物 Si_3N_4 を粉碎する（P2）。

原料のSiの酸化物として、 SiO_2 を使用する。ここでは、市販のものを用いる（和光純薬製 Silicon Dioxide 99.9%，190-09072）。

Siの酸化物 SiO_2 を粉碎する（P3）。

原料にEuの酸化物 Eu_2O_3 を使用する。原料は、Euの単体を使用することが好ましいが、窒化物化合物、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。特に、酸化ユロピウムの他、窒化ユロピウムを使用することが好ましい。これは、生成物中に酸素、又は、窒素が含まれているからである。

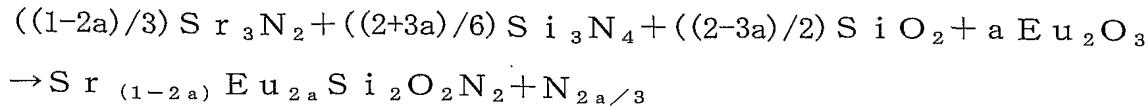
Euの酸化物 Eu_2O_3 を粉碎する（P4）。

各原料を粉碎した後、Srの窒化物 Sr_3N_2 、Siの窒化物 Si_3N_4 、Siの酸化物 SiO_2 、Euの酸化物 Eu_2O_3 を、所定の配合比になるように、所定のモル量を秤量して、混合する（P5）。

次に、Srの窒化物、Siの窒化物、Siの酸化物、Euの酸化物の混合物を焼成する（P6）。当該混合物を坩堝に投入し、焼成を行う。

混合及び焼成により、 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ で表される酸窒化物蛍光体を得ることができる（P7）。この焼成による酸窒化物蛍光体の反応式を、式4に示す。

（式4）



ただし、この組成は、配合比率より推定される代表組成であり、その比率の近傍では、実用に耐える十分な特性を有する。また、各原料の配合比率を変更することにより、目的とする蛍光体の組成を変更することができる。

焼成温度は、特に限定されないが、1200から2000°Cの範囲で焼成を行

うことが好ましく、1400から2000℃の焼成温度が、さらに好ましい。蛍光体11の原料は、窒化ホウ素(BN)材質の坩埚、ポートを用いて焼成を行うことが好ましい。窒化ホウ素材質の坩埚の他に、アルミナ(Al₂O₃)材質の坩埚を使用することもできる。

また、焼成は、還元雰囲気中で行うことが好ましい。還元雰囲気は、窒素雰囲気、窒素-水素雰囲気、アンモニア雰囲気、アルゴン等の不活性ガス雰囲気等である。

以上の製造方法を使用することにより、目的とする酸窒化物蛍光体を得ることが可能である。

なお、ホウ素Bを含むSr_xSi_yB_TO_ZN_{((2/3)x+y+T-(2/3)z-a)}:Euで表される酸窒化物蛍光体は、以下のようにして製造することができる。

あらかじめ、Euの酸化物に、Bの化合物H₃BO₃を乾式混合する。Euの化合物として、酸化ユロピウムを使用するが、前述の他の構成元素と同様、金属ユロピウム、窒化ユロピウムなども使用可能である。このほか、原料のEuは、イミド化合物、アミド化合物を用いることもできる。酸化ユロピウムは、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。Bの化合物を乾式混合するが、湿式混合することもできる。

Bの化合物H₃BO₃を例にとって、酸窒化物蛍光体の製造方法を説明するが、B以外の成分構成元素には、Li、Na、K等があり、これらの化合物、例えば、LiOH·H₂O、Na₂CO₃、K₂CO₃、RbCl、CsCl、Mg(NO₃)₂、CaCl₂·6H₂O、SrCl₂·6H₂O、BaCl₂·2H₂O、TiOSO₄·H₂O、ZrO(NO₃)₂、HfCl₄、MnO₂、ReCl₅、Cu(CH₃COO)₂·H₂O、AgNO₃、HAuCl₄·4H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O、GeO₂、Sn(CH₃COO)₂等を使用することができる。

EuとBの混合物を粉碎する。粉碎後のEuとBの混合物の平均粒径は、約0.1μmから15μmであることが好ましい。

上記粉碎を行った後、前述のSrSi₂O₂N₂:Euの製造工程とほぼ同様に、Srの窒化物、Siの窒化物、Siの酸化物、Bを含有するEuの酸化物、を混合する。該混合後、焼成を行い、目的の酸窒化物蛍光体を得ることができる。

実施の形態 6.

本発明に係る実施の形態 6 の蛍光体は、発光素子、とりわけ窒化物半導体素子と組み合わせて用いるのに特に適した酸窒化物蛍光体に関するものであり、その蛍光体は、実施の形態 1 の酸窒化物蛍光体において、Ba, Si 及び Eu を必須とするものである。

すなわち、本実施の形態 6 の酸窒化物蛍光体は、賦活剤に Eu を必須とする少なくとも 1 種以上である希土類元素を用いており、Ca, Sr, Ba, Zn からなる群から選ばれる Ba を必須とする少なくとも 1 種以上である第 I II 族元素と、C, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf からなる群から選ばれる Si を必須とする少なくとも 1 種以上である第 I V 族元素と、を少なくとも含有する。該元素の組合せは任意であるが、以下の組成のものを使用することが好ましい。

実施の形態 6 の酸窒化物蛍光体は、一般式 $L_xM_yO_zN_{((2/3)x+(4/3)y-(2/3)z)}$: R、又は、 $L_xM_yQ_TO_zN_{((2/3)x+(4/3)y+T-(2/3)z)}$: R で表される（ここで、L は、Ca, Sr, Ba, Zn からなる群から選ばれる Ba を必須とする少なくとも 1 種以上である第 I II 族元素である。M は、C, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf からなる群から選ばれる Si を必須とする少なくとも 1 種以上である第 I V 族元素である。Q は、B, Al, Ga, In からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上である第 I III 族元素である。O は、酸素元素である。N は、窒素元素である。R は、Eu を必須とする少なくとも 1 種以上である希土類元素である。また、実施の形態 6 の蛍光体は、実施の形態 1 と同様、 $0.5 < X < 1.5$ 、 $1.5 < Y < 2.5$ 、 $0 < T < 0.5$ 、 $1.5 < Z < 2.5$ の範囲で高い輝度を示す。また、そのうち一般式中、前記 X、前記 Y、前記 Z は、 $0.8 < X < 1.2$ 、 $1.8 < Y < 2.2$ 、 $0 < T < 0.5$ 、 $1.7 < Z < 2.2$ であることがより好ましく、特に、前記 X、前記 Y、前記 Z が、X = 1、Y = 2、Z = 2 で表される酸窒化物蛍光体は高い輝度を示すため特に好ましい。但し、本発明は、上記範囲に限定されるものではない。具体的には、実施の形態 6 の酸窒化物蛍光体として、 $Ba_{1.8}Ge_{0.2}O_2N_2$: Eu、 $Ba_{1.9}Ge_{0.1}O_2N_2$: Eu、 $Ba_{1.8}Co_{0.2}O_2N_2$: Eu、 $Ba_{1.9}Co_{0.1}O_2N_2$: Eu、 $Ba_{1.8}Ti_{0.2}O_2N_2$: Eu、 $Ba_{1.9}Ti_{0.1}O_2N$

$\text{Eu}_2 : \text{Eu}, \text{BaSi}_{1.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}, \text{BaSi}_{1.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$,
 $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}, \text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu},$
 $\text{Ba}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}, \text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Si}_{1.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$,
 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Si}_{1.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、等が挙げられる。

また、本酸窒化物蛍光体は、実施の形態1と同様、OとNとの比を変化させることで、色調や輝度を調節することができるし、また、 $(L+M) / (O+N)$ で示す陽イオンと陰イオンのモル比を変化させることでも、微妙に発光スペクトルや強度を調整することも可能である。これらは、例えば、真空などの処理を施し、NやOを脱離させること等により可能であるが、本発明はこれらの方法に限定されるものではない。この酸窒化物蛍光体の組成中には、Li、Na、K、Rb、Cs、Mn、Re、Cu、Ag、Auの少なくとも1種以上含有されていてもよい。これらを元素を添加することにより輝度、量子効率等の発光効率を調整することができる。また、その他の元素も特性を損なわない程度に入っていても良い。

Lは、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれるBaを必須とする少なくとも1種以上である第II族元素である。つまり、Baを単体で用いてもよいが、BaとCa、BaとSr、BaとCaとSr等、種々組合せを変えることができる。これらの第II族元素の混合物は、所望により配合比を変えることができる。

Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Hfからなる群から選ばれるSiを必須とする少なくとも1種以上である第IV族元素である。Mも、Siを単体で用いてもよいが、SiとGe、SiとC等、種々組合せを変えることができる。Siを用いることにより安価で結晶性の良好な蛍光体を提供することができるからである。

Rは、Euを必須とする少なくとも1種以上である希土類元素である。具体的には、希土類元素は、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luである。これら希土類元素のうち、Euを単体で用いてもよいが、Euと希土類元素から選ばれる少なくとも1以上の元素と、を含んでいるものも使用することもできる。Eu以外の元素は、共賦活剤として、

作用するためである。Rは、Euが70%以上含有されていることが好ましい。特に、Rは、第II族元素に対して、モル比で、第II族元素：R = 1 : 0.05乃至1 : 0.15である。

発光中心に希土類元素であるユウロピウムEuを用いる。本発明では、Euのみを用いて説明するが、これに限定されず、Euと共に賦活させたものも使用することができる。ユウロピウムは、主に2価と3価のエネルギー準位を持つ。本発明の蛍光体は、母体のアルカリ土類金属系窒化ケイ素に対して、Eu²⁺を付活剤として用いる。Eu²⁺は、酸化されやすく、一般に3価のEu₂O₃の組成で市販されている。

母体材料として、主成分のL、Mも、それぞれの化合物を使用することができる。これら主成分のL、Mは、金属、酸化物、イミド、アミド、窒化物及び各種塩類などを用いることができる。また、あらかじめ主成分のL、Mの元素を混合し、使用してもよい。

Qは、B、Al、Ga、Inからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第III族元素である。Qも、金属、酸化物、イミド、アミド、窒化物及び各種塩類などを用いることができる。例えば、B₂O₆、H₃BO₃、Al₂O₃、Al(NO₃)₃・9H₂O、AlN、GaCl₃、InCl₃等である。

実施の形態6の酸窒化物蛍光体は、以下のように作製することができる。

まず、Lの窒化物、Mの窒化物、Mの酸化物を母体材料として、混合する。該母体材料中に、Euの酸化物を付活剤として混入する。これらを所定量計り、均一になるまで混合する。特に、該母体材料のLの窒化物、Mの窒化物、Mの酸化物は、0.5 < Lの窒化物 < 1.5、0.25 < Mの窒化物 < 1.75、2.25 < Mの酸化物 < 3.75、のモル比で混合されていることが好ましい。これらの母体材料を、L_xM_yO_zN_{((2/3)x+y-(2/3)z-a)} : R又はL_xM_yQ_TO_zN_{((2/3)x+y+T-(2/3)z-a)} : Rの組成比となるように、所定量を秤量して混合する。

(実施の形態6の酸窒化物蛍光体のより具体的な製造方法の例)

次に、実施の形態6の酸窒化物蛍光体であるBaSi₂O₂N₂ : Euの製造方法を説明するが、本発明は、以下の製造方法に限定されるものではない。図62

は、実施の形態6の酸窒化物蛍光体の製造方法を示す工程図である。

本方法では、まず、Baの窒化物、Siの窒化物、Siの酸化物、Euの酸化物を準備する。これら原料は、精製したもの用いる方が良いが、市販のものを用いても良い。具体的には、以下の方法により酸窒化物蛍光体を製造する。

1. Baの窒化物

原料のBaの窒化物として、 Ba_3N_2 を使用する。原料として、イミド化合物、アミド化合物、 BaO などの化合物を使用することもできるし、Baの単体を使用することもできる。また原料Baは、B、Gaなどを含有するものでもよい。

そのBaの窒化物 Ba_3N_2 を粉碎する（P1）。

2. Siの窒化物

原料のSiの窒化物として、 Si_3N_4 を使用する。原料としては、窒化物化合物、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできるし、Siの単体を使用することもできる。例えば、 Si_3N_4 、 $Si(NH_2)_2$ 、 Mg_2Si 、 Ca_2Si 、 SiC などである。原料のSiの純度は、3N以上のものが好ましいが、B、Gaなどが含有されていてもよい。

そのSiの窒化物 Si_3N_4 を粉碎する（P2）。

3. Siの酸化物

原料のSiの酸化物として、 SiO_2 を使用する。ここでは、市販のものを用いる（和光純薬製 Silicon Dioxide 99.9%，190-09072）。

そのSiの酸化物 SiO_2 を粉碎する（P3）。

4. Euの酸化物

原料のEuの酸化物として、 Eu_2O_3 を使用する。原料としては、窒化物化合物、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできるし、Euの単体を使用することもできる。酸化ユウロピウムの他では、窒化ユウロピウムを使用することが好ましい。これは、生成物中に酸素、又は、窒素が含まれているからである。

そのEuの酸化物 Eu_2O_3 を粉碎する（P4）。

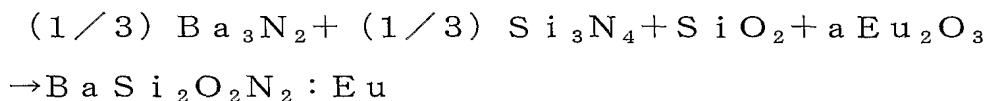
上記粉碎した原料のBaの窒化物 Ba_3N_2 、Siの窒化物 Si_3N_4 、Siの

酸化物 SiO_2 、 Eu の酸化物 Eu_2O_3 を秤量して、混合する（P 5）。上記原料は、所定の配合比になるように、秤量する。

次に、 Ba の窒化物、 Si の窒化物、 Si の酸化物、 Eu の酸化物の混合物を焼成する（P 6）。当該混合物を坩堝に投入し、焼成を行う。

混合及び焼成により、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ で表される酸窒化物蛍光体を得ることができる（P 7）。この焼成による基本構成元素の反応式を、式 5 に示す。

(式 5)



ただし、この組成は、配合比率より推定される代表組成であり、その比率の近傍では、実用に耐える十分な特性を有する。また、各原料の配合比率を変更することにより、目的とする蛍光体の組成を変更することができる。

焼成温度は、特に限定されないが、1200から1700°C の範囲で焼成を行うことが好ましく、1400から1700°C の焼成温度が、さらに好ましい。蛍光体 11 の原料は、窒化ホウ素（BN）材質の坩堝、ボートを用いて焼成を行うことが好ましい。窒化ホウ素材質の坩堝の他に、アルミナ (Al_2O_3) 材質の坩堝を使用することもできる。

また、焼成は、還元雰囲気中で行うことが好ましい。還元雰囲気は、窒素雰囲気、窒素一水素雰囲気、アンモニア雰囲気、アルゴン等の不活性ガス雰囲気等である。

以上の製造方法を使用することにより、目的とする実施の形態 6 の酸窒化物蛍光体を得ることが可能である。

なお、 $\text{Ba}_x\text{Si}_y\text{B}_z\text{O}_{z-\alpha} \text{N}_{((2/3)x+y+z-(2/3)z-\alpha)}$: Eu で表される酸窒化物蛍光体は、以下のようにして製造することができる。

あらかじめ、 Eu の酸化物に、 B の化合物 H_3BO_3 を乾式混合する。 Eu の化合物として、酸化ユウロピウムを使用するが、前述の他の構成元素と同様、金属ユウロピウム、窒化ユウロピウムなども使用可能である。このほか、原料の Eu は、イミド化合物、アミド化合物を用いることもできる。酸化ユウロピウムは、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。 B の化合物を

乾式混合するが、湿式混合することもできる。

Bの化合物H₃BO₃を例にとって、酸窒化物蛍光体の製造方法を説明するが、B以外の成分構成元素には、Li、Na、K等があり、これらの化合物、例えば、LiOH·H₂O、Na₂CO₃、K₂CO₃、RbCl、CsCl、Mg(NO₃)₂、CaCl₂·6H₂O、SrCl₂·6H₂O、BaCl₂·2H₂O、TiOSO₄·H₂O、ZrO(NO₃)₂、HfCl₄、MnO₂、ReCl₅、Cu(CH₃COO)₂·H₂O、AgNO₃、HAuCl₄·4H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O、GeO₂、Sn(CH₃COO)₂等を使用することができる。

EuとBの混合物を粉碎する。粉碎後のEuとBの混合物の平均粒径は、約0.1μmから15μmであることが好ましい。

上記粉碎を行った後、前述のBaSi₂O₂N₂:Euの製造工程とほぼ同様に、Baの窒化物、Siの窒化物、Siの酸化物、Bを含有するEuの酸化物、を混合する。該混合後、焼成を行い、目的の酸窒化物蛍光体を得ることができる。

以上のように構成される実施の形態6の酸窒化物蛍光体は、YAG系蛍光体と同等以上の安定性を有し、実施の形態1と同様の作用効果を有する。

また、本実施の形態6の酸窒化物蛍光体は、青緑色領域～緑色領域において発光ピークを有する発光スペクトルを持つようにその組成及び組成比を選ぶことが可能で、特にその範囲において高い発光輝度及び発光効率が実現でき、色調、量子効率等も幅広く調整できる。

実施例、

以下、本発明に係る蛍光体、発光装置について実施例を挙げて説明するが、この実施例に限定されるものではない。

なお、温度特性は、25°Cの発光輝度を100%とする相対輝度で示す。粒径は、前述の平均粒径を示し、F. S. S. S. No. (Fisher Sub Sieve Sizer's No.) という空気透過法による値である。

実施例1～27は、実施の形態1の酸窒化物蛍光体に関する実施例である。

<実施例1乃至5>

表1は、本発明に係る酸窒化物蛍光体の実施例1乃至5の特性を示す。

また、図3は、実施例1乃至5の酸窒化物蛍光体をE_x = 400 nmで励起したときの発光スペクトルを示す図である。図4は、実施例1乃至5の酸窒化物蛍光体をE_x = 460 nmで励起したときの発光スペクトルを示す図である。図5は、実施例1乃至5の酸窒化物蛍光体の励起スペクトルを示す図である。図6は、実施例1乃至5の酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。図7は、実施例1の酸窒化物蛍光体を撮影したSEM(走査電子顕微鏡)写真である。ここで、色名と色度座標との関係は、JIS Z 8110を参照する。

表1

	E _x = 400 nm			
	色調 x	色調 y	ピーク波長 (nm)	粒径 (μm)
実施例1	0.434	0.543	561	3.5
実施例2	0.433	0.543	561	4.0
実施例3	0.349	0.608	539	4.0
実施例4	0.352	0.604	539	3.5
実施例5	0.182	0.55	509	3.5

	E _x = 460 nm		
	色調 x	色調 y	ピーク波長 (nm)
実施例1	0.437	0.545	564
実施例2	0.434	0.546	564
実施例3	0.347	0.616	540
実施例4	0.351	0.614	540
実施例5	0.214	0.623	510

実施例1は、Ca_{Si₂O₂N₂}:Euで表される酸窒化物蛍光体である。実施例2は、Ca_{0.90}Mg_{0.10}Si₂O₂N₂:Euで表される酸窒化物蛍光体である。実施例3は、Sr_{Si₂O₂N₂}:Euで表される酸窒化物蛍光体である。実施例4は、Sr_{0.90}Mg_{0.10}Si₂O₂N₂:Euで表される酸窒化物蛍光体である。実施例5は、Ba_{Si₂O₂N₂}:Euで表される酸窒化物蛍光体である。

実施例1～5では、原料として、Ca₃N₂、Si₃N₄、SiO₂、Eu₂O₃を使用し、それらの原料を、0.1～3.0 μmに粉碎した後、それぞれ以下のようにした。

実施例1.

まず、以下のように秤量する。

Ca_3N_2 : 6. 01 g

Si_3N_4 : 5. 99 g

SiO_2 : 7. 36 g

Eu_2O_3 : 0. 66 g

上記数量を秤量した後、 Ca_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を、窒素雰囲気中、グローブボックス内で、均一になるまで混合した。実施例1乃至5において、Eu濃度は0. 43 mol%である。

実施例1において、原料の混合比率（モル比）は、 Ca_3N_2 : Si_3N_4 : SiO_2 : Eu_2O_3 = 1 : 0. 51 : 3. 02 : 0. 046である。この混合比率になるように、 Ca_3N_2 （分子量148. 3）を6. 01 g、 Si_3N_4 （分子量140. 3）を5. 99 g、 SiO_2 （分子量60. 09）を7. 36 g、 Eu_2O_3 （分子量352. 0）を0. 66 gになるように秤量し、混合を行った。

上記化合物を混合し、アンモニア雰囲気中で、窒化ホウ素坩堝に投入し、約1500°Cで約5時間、焼成を行った。

これにより、目的とする酸窒化物蛍光体を得た。得られた酸窒化物蛍光体の理論組成は、 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Euである。

実施例1の酸窒化物蛍光体のOとNとの重量%を測定すると、全量中にOが19. 3重量%、Nが14. 5重量%含まれていた。OとNの重量比は、O : N = 1 : 0. 75である。

実施例に係る酸窒化物蛍光体は、窒化ホウ素材質の坩堝を用い、アンモニア雰囲気中で焼成を行っている。坩堝に、金属製の坩堝を使用することはあまり好ましいとはいえない。金属製の坩堝を使用した場合、坩堝が浸食され、発光特性の低下を引き起こすと考えられるからである。従って、アルミナなどのセラミックス製の坩堝を使用することが好ましい。

実施例2は、Caの一部をMgに置換した酸窒化物蛍光体である。実施例2は、窒化マグネシウム Mg_3N_2 （高純度化学製 98% MGI02PB）（分子量101. 0）を用い、原料の混合比率（モル比）が、 Ca_3N_2 : Mg_3N_2 : Si_3N_4 :

$\text{SiO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 1 : 0.12 : 0.57 : 3.37 : 0.052$ となるように、細かく碎いた粉末を、下記の数量、秤量した。

$\text{Ca}_3\text{N}_2 : 5.44\text{ g}$

$\text{Mg}_3\text{N}_2 : 0.43\text{ g}$

$\text{Si}_3\text{N}_4 : 6.05\text{ g}$

$\text{SiO}_2 : 7.43\text{ g}$

$\text{Eu}_2\text{O}_3 : 0.67\text{ g}$

そして実施例1と同条件で、該原料を混合し、焼成を行った。

実施例3は、実施例1のCaをSrに置換した酸窒化物蛍光体である。実施例3は、窒化ストロンチウム Sr_3N_4 （分子量290.9）を用い、原料の混合比率（モル比）が、 $\text{Sr}_3\text{N}_2 : \text{Si}_3\text{N}_4 : \text{SiO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 1 : 0.51 : 3.02 : 0.046$ となるように、細かく碎いた粉末を、下記の数量、秤量した。

$\text{Sr}_3\text{N}_2 : 9.14\text{ g}$

$\text{Si}_3\text{N}_4 : 4.65\text{ g}$

$\text{SiO}_2 : 5.71\text{ g}$

$\text{Eu}_2\text{O}_3 : 0.51\text{ g}$

実施例3は、実施例1と同条件で、該原料を混合し、焼成を行った。得られた実施例3の酸窒化物蛍光体のOとNとの重量%を測定すると、全量中にOが15.3重量%、Nが11.2重量%含まれていた。OとNの重量比は、 $O : N = 1 : 0.73$ である。

実施例4は、実施例2のCaをSrに置換した酸窒化物蛍光体である。実施例4は、原料の混合比率（モル比）が、 $\text{Sr}_3\text{N}_2 : \text{Mg}_3\text{N}_2 : \text{Si}_3\text{N}_4 : \text{SiO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 1 : 0.12 : 0.57 : 3.37 : 0.052$ となるように、細かく碎いた粉末を、下記の数量、秤量した。

$\text{Sr}_3\text{N}_2 : 8.46\text{ g}$

$\text{Mg}_3\text{N}_2 : 0.34\text{ g}$

$\text{Si}_3\text{N}_4 : 4.80\text{ g}$

$\text{SiO}_2 : 5.89\text{ g}$

Eu_2O_3 : 0. 53 g

実施例 1 と同条件で、該原料を混合し、焼成を行った。

実施例 5 は、実施例 1 の Ca を Ba に置換した酸窒化物蛍光体である。実施例 5 は、窒化バリウム Ba_3N_2 (分子量 316.6) を用い、原料の混合比率 (モル比) が、 $\text{Ba}_3\text{N}_2 : \text{Si}_3\text{N}_4 : \text{SiO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 1 : 0.76 : 0.22 : 0.033$ となるように、細かく碎いた粉末を、下記の数量、秤量した。

Ba_3N_2 : 11.2 g

Si_3N_4 : 3.77 g

SiO_2 : 4.63 g

Eu_2O_3 : 0.42 g

実施例 1 と同条件で、該原料を混合し、焼成を行った。

実施例 1 乃至 5 の焼成品は、いずれも、結晶性の粉体若しくは粒体である。粒径は、ほぼ 1 ~ 5 μm であった。

実施例 1 乃至 5 の酸窒化物蛍光体の励起スペクトルの測定を行った。測定の結果、490 nm よりも短波長側で強く励起される。

$E_x = 460\text{ nm}$ で実施例 1 乃至 5 の酸窒化物蛍光体を励起した。 $E_x = 460\text{ nm}$ は、青色発光素子でよく使われる波長域であるため、該波長域で励起を行った。その結果、実施例 1 の酸窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.437$ 、色調 $y = 0.545$ の黄緑色領域に発光色を有する。実施例 4 の酸窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.351$ 、色調 $y = 0.614$ の黄緑色領域に発光色を有する。実施例 1 乃至 5 の酸窒化物蛍光体のいずれも、従来の蛍光体よりも、高い発光効率を示した。

$E_x = 400\text{ nm}$ で実施例 1 乃至 5 の酸窒化物蛍光体を励起した。実施例 1 の酸窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.434$ 、色調 $y = 0.543$ の黄緑色領域に発光色を有する。実施例 3 の酸窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.349$ 、色調 $y = 0.608$ の黄緑色領域に発光色を有する。実施例 1 乃至 5 の酸窒化物蛍光体のいずれも、従来の蛍光体よりも、高い発光効率を示した。

また、温度特性は、極めて良好であった。温度特性は、25 °C の発光輝度を 100 % とする相対輝度で示す。粒径は、F. S. S. N. o. (Fisher Sub

Sieve Sizer's No.)'という空気透過法による値である。実施例1乃至5の温度特性は、100°Cのとき、95~100%である。200°Cのとき、65~90%であった。

これら上記酸窒化物蛍光体のX線回折像を測定したところ、いずれもシャープな回折ピークを示し、得られた蛍光体が、規則性を有する結晶性の化合物であることが明らかとなった。

<実施例6乃至15>

表2は、本発明に係る酸窒化物蛍光体の実施例6乃至15の特性を示す。

また、図8は、実施例6乃至10の酸窒化物蛍光体をEx=400nmで励起したときの発光スペクトルを示す図である。図9は、実施例6乃至10の酸窒化物蛍光体をEx=460nmで励起したときの発光スペクトルを示す図である。

図10は、実施例11乃至15の酸窒化物蛍光体をEx=400nmで励起したときの発光スペクトルを示す図である。図11は、実施例11乃至15の酸窒化物蛍光体をEx=460nmで励起したときの発光スペクトルを示す図である。

図12は、実施例11乃至15の酸窒化物蛍光体の励起スペクトルを示す図である。図13は、実施例11乃至15の酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

表2

Ex=400nm励起						
	Sr/Ca	発光ピーク波長 (nm)	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)
	モル比					
実施例6	0/10	561	0.434	0.543	100.0	100.0
実施例7	3/7	543	0.388	0.570	111.0	106.3
実施例8	5/5	546	0.375	0.579	135.9	128.6
実施例9	7/3	544	0.372	0.593	148.0	131.8
実施例10	10/0	539	0.349	0.608	145.8	127.3

Ex=460nm励起						
	Sr/Ca	発光ピーク波長 (nm)	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)
	モル比		x	y	(%)	(%)
実施例6	0/10	564	0.437	0.545	100.0	100.0
実施例7	3/7	549	0.391	0.578	109.4	103.1
実施例8	5/5	545	0.378	0.588	125.4	116.9
実施例9	7/3	545	0.371	0.600	162.8	142.7
実施例10	10/0	540	0.347	0.616	138.8	119.2

Ex=400nm励起						
	Sr/Ca	発光ピーク波長 (nm)	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)
	モル比		x	y	(%)	(%)
実施例11	6/4	542	0.366	0.593	124.4	128.1
実施例12	7/3	541	0.366	0.595	133.3	135.8
実施例13	8/2	542	0.363	0.599	142.0	143.4
実施例14	9/1	540	0.353	0.605	122.7	123.2
実施例15	10/0	540	0.342	0.611	100.0	100.0

Ex=460nm励起						
	Sr/Ca	発光ピーク波長 (nm)	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)
	モル比		x	y	(%)	(%)
実施例11	6/4	542	0.365	0.603	134.5	137.8
実施例12	7/3	542	0.364	0.605	148.5	151.1
実施例13	8/2	542	0.360	0.609	156.8	158.4
実施例14	9/1	541	0.351	0.615	125.9	126.8
実施例15	10/0	539	0.339	0.622	100.0	100.0

実施例6乃至10は、一般式Sr_xCa_(1-x)Si₂O₂N₂:Eu (0≤X≤1)で表される酸窒化物蛍光体であり、SrとCaとのモル比を変えて製造を行っている。

実施例6乃至10は、実施例1とほぼ同様の条件で酸窒化物蛍光体の製造を行った。原料は、Sr₃N₂、Ca₃N₂、Si₃N₄、SiO₂、Eu₂O₃を使用した。該原料を所定の数量に秤量した後、Sr₃N₂、Ca₃N₂、Si₃N₄、SiO₂、Eu₂O₃を、窒素雰囲気中、グローブボックス内で、均一になるまで混合した。実施例6乃至15において、Eu濃度は0.43mol%である。

上記化合物を混合し、アンモニア雰囲気中で、窒化ホウ素坩堝に投入し、約1450°Cで約5時間、焼成を行った。

これにより、目的とする酸窒化物蛍光体が製造された。

実施例6乃至10の発光輝度、量子効率は、実施例6を基準として、相対値で表している。

この結果から、400nm近傍の光源で実施例6乃至10を励起させたとき、SrとCaとを混合させたときの方が、Caのみのときよりも、高い発光輝度、量子効率を示した。一方、460nm近傍の光源で実施例6乃至10を励起させたとき、Sr : Ca = 7 : 3のときが、最も発光効率が高かった。また、Caの一部を置換して、Srを増やしていくに従って、発光効率の向上を図ることができる。また、SrとCaのモル比を変えることにより、色調を変化させることができる。

実施例11乃至15は、Sr_xCa_(10-x)Si₂O₂N₂ : Eu (0 ≤ X ≤ 10)で表される酸窒化物蛍光体であり、SrとCaとのモル比を変えて製造を行っている。

実施例11乃至15は、実施例1とほぼ同様の条件で酸窒化物蛍光体の製造を行った。原料は、Sr₃N₂、Ca₃N₂、Si₃N₄、SiO₂、Eu₂O₃を使用した。該原料を所定の数量に秤量した後、Sr₃N₂、Ca₃N₂、Si₃N₄、SiO₂、Eu₂O₃を、窒素雰囲気中、グローブボックス内で、均一になるまで混合した。実施例6乃至15において、Eu濃度は0.43mol%である。

上記化合物を混合し、アンモニア雰囲気中で、窒化ホウ素坩堝に投入し、約1550°Cで約5時間、焼成を行った。

これにより、目的とする酸窒化物蛍光体が製造された。

実施例11乃至15の発光輝度、量子効率は、実施例15を基準として、相対値で表している。

この結果から、400nm近傍の光源で実施例11乃至15を励起させたとき、SrとCaとを混合させたときの方が、Srのみのときよりも、高い発光輝度、量子効率を示した。また、Sr : Caのモル比が、Sr : Ca = 6 : 4乃至9 : 1のとき発光効率の向上を図ることができる。特に、Sr : Ca = 7 : 3乃至

8 : 2 の時が、発光輝度、量子効率ともに高い値を示している。さらに、SrとCaのモル比を変えることにより、色調を変化させることが可能である。

<実施例16乃至20>

表3は、本発明に係る酸窒化物蛍光体の実施例10、16乃至20の特性を示す。

また、図14は、実施例10、16乃至20の酸窒化物蛍光体をEx = 400 nmで励起したときの発光スペクトルを示す図である。図15は、実施例10、16乃至20の酸窒化物蛍光体をEx = 460 nmで励起したときの発光スペクトルを示す図である。図16は、実施例10、16乃至20の酸窒化物蛍光体の励起スペクトルを示す図である。図17は、実施例10、16乃至20の酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

表3

Ex=400nm励起						
	Sr/Ba	発光ピーク波長 (nm)	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)
	モル比					
実施例10	10/0	539	0.349	0.608	100.0	100.0
実施例16	8/2	549	0.388	0.581	84.3	86.6
実施例17	6/4	556	0.404	0.556	77.5	83.2
実施例18	4/6	553	0.411	0.552	36.1	40.9
実施例19	2/8	524	0.269	0.595	19.9	22.5
実施例20	0/10	496	0.142	0.464	25.9	45.8

Ex=460nm励起						
	Sr/Ba	発光ピーク波長 (nm)	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)
	モル比					
実施例10	10/0	540	0.347	0.616	100.0	100.0
実施例16	8/2	548	0.386	0.590	95.8	97.8
実施例17	6/4	558	0.408	0.571	87.6	92.7
実施例18	4/6	558	0.417	0.559	47.4	53.5
実施例19	2/8	527	0.293	0.621	13.6	15.2
実施例20	0/10	497	0.120	0.532	37.8	64.2

実施例10、16乃至20は、Sr_xBa_(1-x)Si₂O₂N₂ : Eu (0 ≤ x ≤ 1) で表され、SrとBaとのモル比を変えて製造を行っている。

実施例 10、16 乃至 20 は、実施例 1 とほぼ同様の条件で酸窒化物蛍光体の製造を行った。原料は、Sr₃N₂、Ba₃N₂、Si₃N₄、SiO₂、Eu₂O₃を使用した。該原料を所定の数量に秤量した後、Sr₃N₂、Ba₃N₂、Si₃N₄、SiO₂、Eu₂O₃を、窒素雰囲気中、グローブボックス内で、均一になるまで混合した。実施例 10、16 乃至 20 において、Eu濃度は0.43mol%である。

上記化合物を混合し、アンモニア雰囲気中で、窒化ホウ素坩堝に投入し、約1450°Cで約5時間、焼成を行った。

これにより、目的とする酸窒化物蛍光体が製造された。

実施例 10、16 乃至 20 は、発光輝度、量子効率は、実施例 10 を基準として、相対値で表している。

この結果から、400 nm、460 nm近傍の光源で実施例 10、16 乃至 20 を励起させたとき、Sr : Ba = 2 : 8 で混合させたときより、Sr : Ba = 6 : 4 乃至 8 : 2 で混合させたときの方が、高い発光輝度、量子効率を示した。また、Ba の一部を置換して、Sr を増やしていくに従って、発光効率の向上を図ることができる。また、Sr と Ca のモル比を変えることにより、色調を変化させることができる。さらに、実施例 20 の BaSi₂N₂O₂ : Eu は、496 nm近傍に発光ピーク波長を有し、高い発光効率を示す。実施例 20 に係る酸窒化物蛍光体を使用することで、白色系発光装置の演色性の向上を図ることができる。

<実施例 21 乃至 24 >

表 4 は、本発明に係る酸窒化物蛍光体の実施例 21 乃至 24 の特性を示す。

また、図 18 は、実施例 21 乃至 24 の酸窒化物蛍光体をEx = 400 nmで励起したときの発光スペクトルを示す図である。図 19 は、実施例 21 乃至 24 の酸窒化物蛍光体をEx = 460 nmで励起したときの発光スペクトルを示す図である。図 20 は、実施例 21 乃至 24 の酸窒化物蛍光体の励起スペクトルを示す図である。図 21 は、実施例 21 乃至 24 の酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

表4

Ex=400nm励起						
	Ca/Ba	発光ピーク波長 (nm)	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)
	モル比		x	y	(%)	(%)
実施例21	8/2	570	0.456	0.502	100.0	100.0
実施例22	6/4	593	0.508	0.462	54.5	63.2
実施例23	4/6	542	0.353	0.425	42.6	52.1
実施例24	2/8	493	0.254	0.389	56.4	69.2

Ex=460nm励起						
	Ca/Ba	発光ピーク波長 (nm)	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)
	モル比		x	y	(%)	(%)
実施例21	8/2	582	0.480	0.504	100.0	100.0
実施例22	6/4	586	0.511	0.476	70.7	79.5
実施例23	4/6	590	0.502	0.471	24.1	29.9
実施例24	2/8	492	0.343	0.474	7.8	12.8

実施例21乃至24は、 $\text{Ca}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ($0 \leq x \leq 1$) で表され、CaとBaとのモル比を変えて製造を行っている。

実施例21乃至24は、実施例1とほぼ同様の条件で酸窒化物蛍光体の製造を行った。原料は、 Ca_3N_2 、 Ba_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を使用した。該原料を所定の数量に秤量した後、 Ca_3N_2 、 Ba_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を、窒素雰囲気中、グローブボックス内で、均一になるまで混合した。実施例21乃至24において、Eu濃度は0.43mol%である。

上記化合物を混合し、アンモニア雰囲気中で、窒化ホウ素坩堝に投入し、約1450°Cで約5時間、焼成を行った。

これにより、目的とする酸窒化物蛍光体が製造された。

実施例21乃至24は、発光輝度、量子効率は、実施例21を基準として、相対値で表している。

この結果から、400nm近傍の光源で実施例21乃至24を励起させたとき、 $\text{Ca} : \text{Ba} = 4 : 6$ で混合させたときより、 $\text{Ca} : \text{Ba} = 8 : 2$ で混合させたときの方が、高い発光輝度、量子効率を示した。一方、460nm近傍の光源で実施例21乃至24を励起させたとき、 $\text{Ca} : \text{Ba} = 2 : 8$ で混合させたときより、

Ca : Ba = 8 : 2 で混合させたときの方が、高い発光輝度、量子効率を示した。また、Ca と Ba のモル比を変えることにより、色調を変化させることが可能である。

<実施例 25 乃至 27 >

実施例 25 乃至 27 のオキシナイトライド蛍光体について構造解析を行った。実施例 25 の組成は、 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ である。実施例 26 の組成は、 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ である。実施例 27 の組成は、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ である。図 22 は、斜方晶系を示す概略図である。図 23 は、実施例 25 のオキシナイトライド蛍光体の X 線回折パターンを示す図である。図 24 は、実施例 26 のオキシナイトライド蛍光体の X 線回折パターンを示す図である。図 25 は、実施例 27 のオキシナイトライド蛍光体の X 線回折パターンを示す図である。

この結果から、シリコンナイトライド系蛍光体の結晶の単位格子は、斜方晶系に帰属される。斜方晶系は、 $a \neq b \neq c$ 、 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ であり、互いに垂直な 2 回対称軸三つ、あるいは 2 回対称軸と交わる二つの対称面を有する。

<実施例 28：発光装置>

上述の酸窒化物蛍光体を用いて、実施例 28 の発光装置（図 1）を製造した。励起光源として、400 nm の発光スペクトルを有する発光素子を使用する。蛍光体は、実施例 1 の $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ と、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ と、 $(\text{Ca}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2$ とを使用する。図 26 は、本発明に係る発光素子を示す平面図である。図 27 は、本発明に係る発光素子の A-A' を示す断面図である。図 28 は、実施例 28 の発光装置の発光スペクトルを示す図である。図 29 は、本発明に係る実施例 28 の発光装置の色度座標を示す図である。

以下、実施例 28 の発光素子について詳細に説明する。

(発光素子)

サファイア (C 面) よりなる基板 201 を MOVPE の反応容器内にセットし、水素を流しながら、基板 201 の温度を約 1050°C まで上昇させ、基板 201 のクリーニングを行う。

ここで、本実施例 28 では、基板 201 に、サファイア基板を用いているが、

基板201として窒化物半導体と異なる異種基板、AlN、AlGaN、GaN等の窒化物半導体基板を用いてもよい。異種基板としては、例えば、C面、R面及びA面のいずれかを主面とするサファイア、スピネル ($MgAl_2O_4$) のような絶縁性基板、SiC (6H、4H、3Cを含む) 、ZnS、ZnO、GaAs、Si及び窒化物半導体と格子整合する酸化物基板等、窒化物半導体を成長させることが可能であり、窒化物半導体と異なる基板材料を用いることができる。好ましい異種基板としては、サファイア、スピネルが挙げられる。また、異種基板は、オフアングルしていてもよく、この場合、ステップ状にオフアングルしたものを使うと窒化ガリウムからなる下地層202の成長が結晶性よく成長するため好ましい。更に、異種基板を用いる場合には、異種基板上に素子構造形成前の下地層202となる窒化物半導体を成長させた後、異種基板を研磨などの方法により除去して、窒化物半導体の単体基板として素子構造を形成してもよく、また、素子構造形成後に、異種基板を除去する方法でも良い。GaN基板の他に、AlN等の窒化物半導体の基板を用いても良い。

(バッファ層)

続いて、基板201の温度を510°Cまで下げ、キャリアガスに水素、原料ガスにアンモニアとTMG (トリメチルガリウム) とを用い、基板201上にGaNよりなるバッファ層 (図示しない) を約100オングストロームの膜厚で成長させる。

(下地層)

バッファ層成長後、TMGのみ止めて、基板201の温度を1050°Cまで上升させる。1050°Cになったら、同じく原料ガスにTMG、アンモニアガスを用い、アンドープGaN層を2μmの膜厚で成長させる。

(n型層)

続いて1050°Cで、同じく原料ガスにTMG、アンモニアガス、不純物ガスにシランガスを用い、Siを $4.5 \times 10^{18} / cm^3$ ドープしたGaNよりなるn型層203を、n型層としてn側電極211aを形成するn側コンタクト層として、厚さ3μmで成長させる。

(活性層)

S i ドープG a Nよりなる障壁層を50オングストロームの膜厚で成長させ、続いて温度を800°Cにして、TMG、TMI、アンモニアを用いアンドープI n_{0.1}G a_{0.7}Nよりなる井戸層を50オングストロームの膜厚で成長させる。そして障壁+井戸+障壁+井戸・・・+障壁の順で障壁層を4層、井戸を3層、交互に積層して、総膜厚350オングストロームの多重量子井戸構造よりなる活性層204を成長させる。

(p側キャリア閉込め層)

次に、TMG、TMA、アンモニア、C p₂M g（シクロペンタジエニルマグネシウム）を用い、M gを $5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープしたA 1_{0.3}G a_{0.7}Nよりなるp側キャリア閉込め層205を、膜厚100オングストロームで成長させる。

(第1 p型層)

続いて、TMG、アンモニア、C p₂M gを用い、p型不純物をドープしたG a Nよりなる第1 p型層206を、膜厚0.1 μmで成長させる。

(第2 p型層)

第2 p型層として、表面にp側電極210を形成するp側コンタクト層208を形成する。p側コンタクト層208は、電流拡散層207の上に、M gを $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープしたp型G a Nを150オングストロームの膜厚で成長させる。p側コンタクト層208は、p側電極210を形成する層であるので、 $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 以上の高キャリア濃度とすることが望ましい。 $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ よりも低いと電極と好ましいオーミックを得るのが難しくなる傾向にある。さらにコンタクト層の組成をG a Nとすると、電極材料と好ましいオーミックが得られやすくなる。

以上の素子構造を形成する反応を終了した後、温度を室温まで下げ、さらに窒素雰囲気中、ウェハーを反応容器内において、700°Cでアニーリングを行い、p型層をさらに低抵抗化する。素子構造を形成したウェハーを装置から取り出し、以下に説明する電極形成工程を実施する。

アニーリング後、ウェハーを反応容器から取り出し、最上層のp側コンタクト層208の表面に所定のマスクを形成し、R I E（反応性イオンエッティング）装

置で p 側コンタクト層 208 側からエッチングを行い、n 側コンタクト層の表面を露出させて、電極形成面を形成する。

p 側電極 210 として、Ni、Au を順に積層して、Ni/Au よりなる p 側電極 210 を形成する。また、この p 側電極 210 は、第 2 p 型層、p 側コンタクト層 208 にオーミック接触させたオーミック電極となる。このとき、形成された電極枝 210a は、ストライプ状の発光部 209 の幅を約 $5 \mu\text{m}$ 、ストライプ状の電極枝 210a の幅を約 $3 \mu\text{m}$ とし、ストライプ状の発光部 209 と電極枝 210a を交互に形成する。また、p 側パット電極が形成される領域には、p 側電極 210 を一部だけ形成し、p 側パット電極の上にわたって形成して、電気的に導通させる。このとき、p 側パット電極が形成される領域には、p 側電極 210 を一部だけ形成し、p 側パット電極 210b を、p 側コンタクト層 208 の表面上に形成して、一部を p 側電極 210 の上にわたって形成して、電気的に導通させる。このとき、p 側パット電極 210b が設けられる p 側コンタクト層 208 の表面は、p 側電極 210 と p 側コンタクト層 208 とはオーミック接触させずに、ショットキー障壁が両者の間に形成されて、p 側パット電極 210b の形成部からは、直接素子内部に電流が流れずに、電気的に接続された電極枝 210a を通じて、電流を素子内部に注入する構造となる。

続いて、n 型層 203 を露出させた露出面 203a に、n 側電極 211a を形成する。n 側電極 211a は、Ti、Al を積層して形成する。

ここで、n 側電極 211a は、n 型層 203 の露出面 203a にオーミック接触させたオーミック電極となる。オーミック用の p 側電極 210、n 側電極 211a を形成した後、熱処理でアニールして、各電極をオーミック接触させる。この時得られる p 側のオーミック電極は、活性層 204 の発光をほぼ透過しない不透光性膜となる。

続いて、上記 p 側電極 210、n 側電極 211a の一部、若しくは全部を除く表面全体に、すなわち、n 型層 203 の露出面 203a 及び該露出面 203a の側面などの素子表面全体に、SiO₂ よりなる絶縁膜を形成する。絶縁膜形成後、絶縁膜から露出した p 側電極 210、n 側電極 211a の表面に、それぞれボンディング用のパット電極を形成して、各オーミック用の電極に電気的に導通させ

る。p側パット電極210b、n側パット電極211bは、各オーム用の電極の上に、Ni、Ti、Auを積層してそれぞれ形成する。

最後に、基板201を分割して、一辺の長さが300μmの発光素子を得る。

得られた発光素子は、発光ピーク波長が約400nmである。

実施例28の発光装置の特性を表5に示す。

表5

	電流 If(mA)	電圧 Vf(V)	放射分析 Radiometric(mW)	光度測定 Photometric(lm)	ピーク波長 Peak(nm)
発光装置	20	3.4	6.2	1.84	464

色調 x	色調 y	色温度 T _{cp} (K)	平均演色性 Ra	ランプ効率 (lm/W)
0.356	0.368	4690	82.2	27.1

これより、実施例28の発光装置は、白色域に発光色を示す。実施例28の発光装置は、360～430nm、430～500nm、500～730nmに発光ピーク波長がある発光スペクトルを示している。より具体的には、390～410nm、455～475nm、550～600nmに発光ピーク波長がある発光スペクトルを示す。400nm励起の発光素子により励起された蛍光体は、実施例1のCa₂Si₂O₅N₂:Euは、緑色系領域に、Ca₂Si₅N₈:Euは、黄色から赤色系領域に、(Ca_{0.93}, Eu_{0.05}, Mn_{0.02})₁₀(PO₄)₆C₁₂は、青色系領域に、それぞれ発光ピーク波長を有する。これらの蛍光体の光の混色により、白色系領域に発光色を示す。これらの蛍光体の配合量を変更することにより、種々の色味の白色光を発する。従って、励起光源として、紫外光を用いて所定の白色光を有する発光装置を製造する場合、蛍光体の種類、配合比等を変更するだけで、発光色を変更することができる。

<実施例29：発光装置>

実施例29の発光装置は、励起光源に発光ピーク波長が460nmの発光素子を用いた白色発光装置である。実施例29の発光装置も、図1に示す構造を有している。

すなわち、実施例29の発光装置は、サファイア基板1上にn型及びp型のG

a N層の半導体層2が形成され、該n型及びp型の半導体層2に電極3が設けられ、該電極3は、導電性ワイヤ14によりリードフレーム13と導電接続されている。発光素子10の上部は、蛍光体11及びコーティング部材12で覆われ、リードフレーム13、蛍光体11及びコーティング部材12等の外周をモールド部材15で覆っている。半導体層2は、サファイア基板1上にn⁺GaN:Si、n-AlGaN:Si、n-GaN、GaInN QWs、p-GaN:Mg、p-AlGaN:Mg、p-GaN:Mgの順に積層されてなる。該n⁺GaN:Si層の一部はエッチングされてn型電極が形成されている。該p-GaN:Mg層上には、p型電極が形成されている。リードフレーム13は、鉄入り銅を用いる。マウントリード13aの上部には、発光素子10を積載するためのカップが設けられており、該カップのほぼ中央部の底面に該発光素子10がダイボンドされている。導電性ワイヤ14には、金を用い、電極3と導電性ワイヤ14を導電接続するためのバンプ4には、Niメッキを施す。コーティング部材12には、エポキシ樹脂と拡散剤、チタン酸バリウム、酸化チタン及び前記蛍光体11を所定の割合で混合したものを用いる。モールド部材15は、エポキシ樹脂を用いる。この砲弾型の発光装置1は、モールド部材15の半径2～4mm、高さ約7～10mmの上部が半球の円筒型である。

実施例29の発光装置に電流を流すと、ほぼ460nmに発光ピーク波長がある青色発光素子10が発光する。この青色光を、半導体層2を覆う蛍光体11が色調変換を行う。その結果、白色に発光する実施例29の発光装置を提供することができる。

本発明に係る実施例29の発光装置の蛍光体11は、実施例1の酸窒化物蛍光体と、CaSrSi₅N₈:Euで表される窒化物蛍光体と、を混合した蛍光体11を用いる。該蛍光体11は、コーティング部材12と一緒に混合されている。

実施例29の発光装置は、発光素子10の光の一部が透過する。また、発光素子10の光の一部が蛍光体11を励起し、該蛍光体11は、波長変換を行い、酸窒化物蛍光体の緑色と、窒化物蛍光体の黄赤から赤色との光を発する。これらの発光素子10からの青色光と、酸窒化物蛍光体からの緑色光と、窒化物蛍光体の黄赤から赤色光と、の光の混色により、白色に発光する発光装置を提供すること

ができる。

<実施例 30：発光装置>

図30は、本発明に係る実施例30のキャップタイプの発光装置を示す図である。

実施例30の発光装置を示す図30において実施例28の発光装置における部材と同一の部材には同一の符号を付して、その説明を省略する。発光素子10は、400 nmに発光ピーク波長を有する発光素子を使用する。

実施例30の発光装置は、実施例28の発光装置のモールド部材15の表面に、蛍光体（図示しない）を分散させた光透過性樹脂からなるキャップ16を被ることにより構成される。

マウントリード13aの上部に、発光素子10を積載するためのカップが設けられており、該カップのほぼ中央部の底面に該発光素子10がダイボンドされている。実施例30の発光装置では、該カップの上部に発光素子10を覆うように、蛍光体11が設けられているが、実施例30の発光装置では、キャップ16のみに蛍光体を含有させるようにしてもよい。発光素子10上に蛍光体11を設けないようになると、発光素子10で発生する熱の影響を蛍光体が直接受けないようにできる。

キャップ16では、さらに蛍光体を光透過性樹脂に均一に分散させている。この蛍光体を含有する光透過性樹脂を、モールド部材15の形状に嵌合する形状に成形している。または、所定の型枠内に蛍光体を含有する光透過性樹脂を入れた後、発光装置1を該型枠内に押し込み、成型する製造方法も可能である。キャップ16の光透過性樹脂の具体的な材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコーン樹脂などの温度特性、耐候性に優れた透明樹脂、シリカゴル、ガラス、無機バインダーなどが用いられる。上記の他、メラミン樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂を使用することができる。また、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン等の熱可塑性樹脂、ステレン-ブタジエンブロック共重合体、セグメント化ポリウレタン等の熱可塑性ゴム等も使用することができる。また、蛍光体と共に拡散剤、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウムなどを含有させても良い。また、光安定化剤や着色剤を含有させても良い。

キャップ16に含有させる蛍光体は、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ の窒化物蛍光体と、 $(\text{Ca}_{0.95}, \text{Eu}_{0.05})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ の蛍光体とを使用する。マウントリード13aのカップ内に用いられる蛍光体11は、実施例3の酸窒化物蛍光体を用いる。しかし、キャップ16に蛍光体を用いるため、酸窒化物蛍光体をキャップ16に含有させるようにし、マウントリード13aのカップ内は、コーティング部材12のみとする構造でもよい。

このように構成された発光装置は、発光素子10から放出される光の一部は、蛍光体11の酸窒化物蛍光体を励起し、緑色の光が酸窒化物蛍光体により発光される。また、発光素子10から放出される光の一部、若しくは酸窒化物蛍光体から放出される光の一部がキャップ16の蛍光体を励起し、青色と黄色から赤色に発光する。これにより、酸窒化物蛍光体の緑色光と、キャップ16の蛍光体の青色と黄色から赤色光とが混合し、結果として、キャップ16の表面からは、白色系の光が外部へ放出される。

以下の実施例31～79は、それぞれ本発明に係る酸窒化物蛍光体に関する実施例である。

(実施例31乃至56)

表6は、本発明に係る酸窒化物蛍光体の実施例31乃至56の特性を示す。

また、図32は、酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤Rの含有量の変化による発光効率の変化を示す図である。励起光源は、400nm近傍の光である。図33は、酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤Rの含有量の変化による発光効率の変化を示す図である。励起光源は、460nm近傍の光である。図34は、酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤Rの含有量の変化による色調変化を示すCIE色度図である。図35は、図34を拡大したCIE色度図である。図36は、酸窒化物蛍光体をEx=400nmで励起したときの発光スペクトルを示す図である。図37は、酸窒化物蛍光体をEx=460nmで励起したときの発光スペクトルを示す図である。図38は、酸窒化物蛍光体の規格化した励起スペクトルを示す図である。図39は、酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。図40Aは、実施例36の酸窒化物蛍光体を1000倍で撮影したSEM(走査電子顕微鏡)写真である。図40Bは、実施例36の酸窒化物蛍光体を5

000倍で撮影したSEM写真である。図40Cは、実施例36の酸窒化物蛍光体を10000倍で撮影したSEM写真である。

表6

	E u の 配合比 x	E x = 400 nm				
		色調 x	色調 y	発光輝度 Y (%)	エネルギー 効率 E (%)	量子効率 Q (%)
実施例31	0.01	0.333	0.614	81.0	81.7	81.0
実施例32	0.015	0.340	0.612	87.2	87.8	87.3
実施例33	0.02	0.341	0.612	95.1	95.5	94.9
実施例34	0.025	0.345	0.609	97.3	97.5	96.9
実施例35	0.03	0.349	0.608	97.7	98.1	97.9
実施例36	0.035	0.356	0.604	100.0	100.0	100.0
実施例37	0.04	0.356	0.604	97.9	98.4	98.5
実施例38	0.045	0.363	0.600	97.4	97.7	97.9
実施例39	0.05	0.367	0.598	95.4	95.8	96.2
実施例40	0.07	0.378	0.590	89.0	90.1	91.2
実施例41	0.08	0.387	0.584	89.6	91.1	92.4
実施例42	0.1	0.394	0.579	87.3	89.5	91.4
実施例43	0.12	0.405	0.571	85.5	88.1	90.4
実施例44	0.14	0.416	0.562	84.8	88.8	91.5
実施例45	0.18	0.422	0.558	84.8	89.5	92.4
実施例46	0.18	0.425	0.556	79.9	84.3	87.0
実施例47	0.2	0.430	0.552	72.5	76.5	79.5
実施例48	0.22	0.438	0.546	71.7	76.3	79.5
実施例49	0.24	0.442	0.543	68.8	73.7	77.0
実施例50	0.26	0.446	0.539	61.1	66.2	69.2
実施例51	0.28	0.450	0.536	57.7	62.9	66.1
実施例52	0.3	0.449	0.537	48.3	52.9	55.4
実施例53	0.4	0.462	0.526	38.6	43.4	45.9
実施例54	0.5	0.471	0.519	31.0	35.7	38.0
実施例55	0.6	0.476	0.514	23.0	26.9	28.7
実施例56	0.7	0.482	0.508	16.6	20.2	21.8

E _x = 460 nm						
	E _u の配合比x	色調x	色調y	発光輝度Y (%)	エネルギー効率E (%)	量子効率Q (%)
実施例31	0.01	0.334	0.623	59.6	57.4	55.0
実施例32	0.015	0.339	0.620	67.0	64.6	62.2
実施例33	0.02	0.340	0.621	81.5	78.0	75.0
実施例34	0.025	0.343	0.618	83.2	79.8	77.0
実施例35	0.03	0.347	0.616	84.3	81.0	78.1
実施例36	0.035	0.352	0.614	94.1	89.8	86.7
実施例37	0.04	0.354	0.612	91.2	87.4	84.5
実施例38	0.045	0.358	0.610	96.3	92.2	89.2
実施例39	0.05	0.363	0.607	96.6	92.7	89.9
実施例40	0.07	0.375	0.597	97.1	94.0	92.0
実施例41	0.08	0.380	0.593	97.7	95.0	93.0
実施例42	0.1	0.390	0.586	97.4	95.4	94.2
実施例43	0.12	0.400	0.578	100.0	98.5	97.9
実施例44	0.14	0.408	0.571	99.6	99.1	98.7
実施例45	0.18	0.414	0.566	99.4	100.0	100.0
実施例46	0.18	0.417	0.564	95.2	95.9	96.0
実施例47	0.2	0.424	0.559	89.3	90.2	90.8
実施例48	0.22	0.430	0.555	91.5	93.4	94.2
実施例49	0.24	0.434	0.551	87.0	89.1	90.1
実施例50	0.26	0.438	0.547	78.2	81.0	82.1
実施例51	0.28	0.441	0.545	73.9	77.0	78.3
実施例52	0.3	0.441	0.545	61.4	63.6	64.6
実施例53	0.4	0.453	0.535	53.3	56.3	57.7
実施例54	0.5	0.460	0.529	43.7	46.9	48.4
実施例55	0.6	0.466	0.524	33.6	36.6	37.8
実施例56	0.7	0.471	0.518	23.4	26.5	27.6

実施例31乃至56は、SrSi₂O₂N₂:Euである。400 nm近傍の励起光源を用いて実施例31乃至56を照射したとき、発光輝度、エネルギー効率、量子効率の最も高い実施例36を基準にして、他の実施例の発光輝度、エネルギー効率、量子効率は、その相対値で示す。460 nm近傍の励起光源を用いて実施例31乃至56を照射したとき、発光輝度の最も高い実施例43を基準にして、他の実施例の発光輝度は、その相対値で示す。また、エネルギー効率、量子効率の最も高い実施例45を基準にして、他の実施例のエネルギー効率、量子効率は、

その相対値で示す。

まず、原料は、 Sr_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を使用した。該原料を、それぞれ $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$ に粉碎した。粉碎後、実施例31乃至56は、所定の数量となるように秤量を行った。 Sr の一部は、 Eu で置換されるため、酸窒化物蛍光体は、一般式 $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($0 < x < 1$) で表される。

上記数量を秤量した後、所定の数量の Sr_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を、窒素雰囲気中、グローブボックス内で、均一になるまで混合した。

実施例35において、原料の混合比率（モル比）は、 $\text{Sr}_3\text{N}_2 : \text{Si}_3\text{N}_4 : \text{SiO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3$ が $\text{Sr} : \text{Si} : \text{O} : \text{Eu} = 0.97 : 2 : 2 : 0.03$ である。この混合比率になるように、 Sr_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を秤量し、混合を行った。実施例31乃至56は、所定のモル比になるように、 $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ の Sr 濃度及び Eu の配合比を変化させた。表における Eu の配合比は、 Eu のモル比を示す。

上記化合物を混合し、アンモニア雰囲気中で、窒化ホウ素坩堝に投入し、約1500°Cで約5時間、焼成を行った。

これにより、目的とする酸窒化物蛍光体を得た。得られた酸窒化物蛍光体の原料配合比からの理論組成は、 $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($0 < x < 1$) である。

実施例35の酸窒化物蛍光体のOとNとの重量%を測定すると、全量中にOが15.3重量%、Nが10.1重量%含まれていた。OとNの重量比は、O:N = 1:0.66である。

実施例31乃至56に係る酸窒化物蛍光体は、窒化ホウ素材質の坩堝を用い、アンモニア雰囲気中で焼成を行っている。坩堝に、金属製の坩堝を使用することはあまり好ましいとはいえない。例えば、Mo製の坩堝を使用した場合、該坩堝が浸食され、発光特性の低下を引き起こすことが考えられるからである。従って、アルミナなどのセラミックス製の坩堝を使用することが好ましい。

実施例31乃至56の焼成品は、いずれも、結晶性の粉体若しくは粒体である。粒径は、ほぼ $1 \sim 5 \mu\text{m}$ であった。

実施例 3 1 乃至 5 6 の酸窒化物蛍光体の励起スペクトルを測定した。測定の結果、290 nm から 490 nm で強く励起される。

$E_x = 400 \text{ nm}$ で実施例 3 1 乃至 5 6 の酸窒化物蛍光体を励起した。実施例 3 1 の酸窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.333$ 、色調 $y = 0.614$ の黄緑色領域に発光色を有する。実施例 3 6 の酸窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.356$ 、色調 $y = 0.604$ の黄緑色領域に発光色を有する。色度座標において、 E_u の配合比を増やしていくと、色調 x は右方向に、色調 y は下方向にシフトしていく。発光輝度は、 E_u の配合比を増やしていくと、徐々に発光輝度が高くなり、実施例 3 6 のときに、発光輝度が最も高くなった。さらに E_u の配合比を増やしていくと、発光輝度が低下していく。一方、量子効率は、 E_u の配合比を増やしていくと、徐々に量子効率が高くなり、実施例 3 6 のときに、量子効率が最も高くなつた。さらに E_u の配合比を増やしていくと、量子効率が低下していく。ここで、実施例 3 1 乃至 4 7 は、高い発光輝度及び高い量子効率を維持しつつ、所望の色調を有する酸窒化物蛍光体を提供することができる。

$E_x = 460 \text{ nm}$ で実施例 3 1 乃至 5 6 の酸窒化物蛍光体を励起した。 $E_x = 460 \text{ nm}$ は、青色系発光素子でよく使われる波長域であるため、該波長域で励起を行つた。その結果、実施例 3 1 の酸窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.334$ 、色調 $y = 0.623$ の黄緑色領域に発光色を有する。色度座標において、 E_u の配合比を増やしていくと、色調 x は右方向に、色調 y は下方向にシフトしていく。実施例 4 3 の酸窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.400$ 、色調 $y = 0.578$ の黄緑色領域に発光色を有する。また、 E_u の配合比を増やしていくと、徐々に発光輝度が高くなり、実施例 4 3 のときに、発光輝度が最も高くなつた。さらに E_u の配合比を増やしていくと、発光輝度が低下していく。一方、量子効率は、 E_u の配合比を増やしていくと、徐々に量子効率が高くなり、実施例 4 5 のときに、量子効率が最も高くなつた。さらに E_u の配合比を増やしていくと、量子効率が低下していく。ここで、実施例 3 2 乃至 5 1 は、高い発光輝度及び高い量子効率を維持しつつ、所望の色調を有する酸窒化物蛍光体を提供することができる。

また、実施例 3 1 乃至 5 6 の酸窒化物蛍光体の温度特性は、極めて良好であつた。温度特性は、25°C の発光輝度を 100% とする相対輝度で示す。粒径は、

F. S. S. S. N o. (Fisher Sub Sieve Sizer's No.) という空気透過法による値である。実施例 3 1 乃至 5 6 の温度特性は、100°Cのとき、85%以上である。200°Cのとき、55%以上であった。

これら上記酸窒化物蛍光体のX線回折像を測定したところ、いずれもシャープな回折ピークを示し、得られた蛍光体が、規則性を有する結晶性の化合物であることが明らかとなった。この結晶構造は、斜方晶であった。

(実施例 5 7 乃至 7 0)

表 7 は、本発明に係る酸窒化物蛍光体の実施例 5 7 乃至 7 0 の特性を示す。

また、図 4 1 は、酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤 R の含有量の変化による発光効率の変化を示す図である。励起光源は、400 nm 近傍の光である。図 4 2 は、酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤 R の含有量の変化による発光効率の変化を示す図である。励起光源は、460 nm 近傍の光である。図 4 3 は、酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤 R の含有量の変化による色調変化を示す CIE 色度図である。図 4 4 は、図 4 3 を拡大した CIE 色度図である。図 4 5 は、酸窒化物蛍光体を $E_x = 400 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図 4 6 は、酸窒化物蛍光体を $E_x = 460 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図 4 7 は、酸窒化物蛍光体の規格化した励起スペクトルを示す図である。図 4 8 は、酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

表 7

E _x = 400 nm				
	E _u の 配合比 x	発光ピーク (nm)	色調 x	色調 y
実施例 57	0. 01	558	0. 442	0. 549
実施例 58	0. 02	559	0. 428	0. 546
実施例 59	0. 03	559	0. 433	0. 543
実施例 60	0. 06	565	0. 444	0. 536
実施例 61	0. 09	566	0. 451	0. 530
実施例 62	0. 12	564	0. 456	0. 526
実施例 63	0. 15	566	0. 460	0. 524
実施例 64	0. 2	567	0. 464	0. 522
実施例 65	0. 3	567	0. 473	0. 516
実施例 66	0. 4	570	0. 485	0. 506
実施例 67	0. 5	580	0. 499	0. 494
実施例 68	0. 6	572	0. 502	0. 492
実施例 69	0. 7	574	0. 500	0. 494
実施例 70	0. 8	572	0. 497	0. 496

	E _u の 配合比 x	ピーク強度 Y (%)	発光輝度 Y (%)	エネルギー 効率 E (%)	量子効率 Q (%)
実施例 57	0. 01	99. 3	99. 4	98. 7	98. 5
実施例 58	0. 02	100. 0	100. 0	100. 0	100. 0
実施例 59	0. 03	94. 3	94. 1	94. 6	95. 0
実施例 60	0. 06	76. 8	76. 5	78. 7	79. 6
実施例 61	0. 09	70. 0	69. 5	72. 7	74. 1
実施例 62	0. 12	73. 1	72. 7	77. 2	78. 8
実施例 63	0. 15	74. 0	72. 9	77. 2	79. 0
実施例 64	0. 2	79. 2	77. 1	81. 7	83. 7
実施例 65	0. 3	80. 2	76. 6	82. 0	84. 3
実施例 66	0. 4	71. 3	67. 8	76. 0	79. 0
実施例 67	0. 5	69. 4	65. 4	76. 2	79. 9
実施例 68	0. 6	48. 7	45. 1	51. 7	53. 9
実施例 69	0. 7	49. 4	45. 8	51. 9	54. 1
実施例 70	0. 8	28. 7	26. 9	30. 2	31. 4

実施例 57 乃至 70 は、 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ で表される酸窒化物蛍光体である。400 nm 近傍の励起光源を用いて実施例 57 乃至 70 を照射したとき、発光輝度、エネルギー効率、量子効率の最も高い実施例 58 を基準にして、他の実施例の発光輝度、エネルギー効率、量子効率は、その相対値で示す。460 n

m近傍の励起光源を用いて実施例57乃至70を照射したとき、発光輝度、エネルギー効率、量子効率の最も高い実施例65を基準にして、他の実施例の発光輝度、エネルギー効率、量子効率は、その相対値で示す。

原料は、 Ca_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を使用した。これらの原料を実施例31と同様な製造方法を用いて実施例57乃至70の酸窒化物蛍光体の製造を行った。該原料を、所定のモル比となるように製造を行った。得られた酸窒化物蛍光体の理論組成は、 $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($0 < x < 1$) である。 Ca の一部は、 Eu で置換されている。表における Eu の配合比は、 Eu のモル比を示す。

実施例58の酸窒化物蛍光体のOとNとの重量%を測定すると、全量中にOが19.5重量%、Nが17.5重量%含まれていた。OとNの重量比は、O:N = 1:0.90である。

実施例57乃至70の焼成品は、いずれも、結晶性の粉体若しくは粒体である。粒径は、ほぼ1~8 μmであった。

実施例57乃至70の酸窒化物蛍光体の励起スペクトルを測定した。測定の結果、290 nmから520 nmで強く励起される。

$\text{Eu} = 400 \text{ nm}$ で実施例57乃至70の酸窒化物蛍光体を励起した。実施例58の酸窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.428$ 、色調 $y = 0.546$ の黄緑色領域に発光色を有する。実施例57の酸窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.422$ 、色調 $y = 0.549$ の黄緑色領域に発光色を有する。色度座標において、 Eu の配合比を増やしていくと、色調 x は右方向に、色調 y は下方向にシフトしていく。発光輝度、エネルギー効率、量子効率は、実施例58のときが最も高い。ここで、実施例57乃至67は、高い発光輝度及び高い量子効率を維持しつつ、所望の色調を有する酸窒化物蛍光体を提供することができる。

$\text{Eu} = 460 \text{ nm}$ で実施例57乃至70の酸窒化物蛍光体を励起した。 $\text{Eu} = 460 \text{ nm}$ は、青色系発光素子でよく使われる波長域であるため、該波長域で励起を行った。その結果、実施例65の酸窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.464$ 、色調 $y = 0.524$ の黄色領域に発光色を有する。色度座標において、 Eu の配合比を増やしていくと、色調 x は右方向に、色調 y は下方向にシフトしていく。

また、 E_u の配合比を増やしていくと、徐々に発光輝度、エネルギー効率、量子効率が高くなり、実施例65のときに、発光輝度が最も高くなった。さらに E_u の配合比を増やしていくと、発光輝度が低下していく。ここで、実施例57乃至69は、高い発光輝度及び高い量子効率を維持しつつ、所望の色調を有する酸窒化物蛍光体を提供することができる。

これら上記酸窒化物蛍光体のX線回折像を測定したところ、いずれもシャープな回折ピークを示し、得られた蛍光体が、規則性を有する結晶性の化合物であることが明らかとなった。この結晶構造は、斜方晶であった。

(実施例71乃至78)

表8は、本発明に係る酸窒化物蛍光体の実施例71乃至78の特性を示す。

また、図49は、酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤Rの含有量の変化によるピーク強度の変化を示す図である。励起光源は、400 nmと460 nm近傍の光である。図50は、酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤Rの含有量の変化による発光効率の変化を示す図である。励起光源は、 $E_x = 400 \text{ nm}$ である。図51は、酸窒化物蛍光体を $E_x = 400 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図52は、酸窒化物蛍光体を $E_x = 460 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図53は、酸窒化物蛍光体の規格化した励起スペクトルを示す図である。図54は、酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

表8

$E_x = 400 \text{ nm}$					
	E_u の配合比 x	発光ピーク(nm)	色調 x	色調 y	ピーク強度
実施例71	0.01	495	0.090	0.458	100.3
実施例72	0.02	496	0.101	0.485	100.0
実施例73	0.03	497	0.116	0.507	90.1
実施例74	0.04	498	0.113	0.504	89.2
実施例75	0.05	499	0.132	0.521	83.6
実施例76	0.1	498	0.247	0.477	22.5
実施例77	0.15	518	0.289	0.556	8.4
実施例78	0.2	531	0.317	0.599	5.7

	E u の 配合比 x	発光輝度 Y (%)	エネルギー 効率 (%)	量子効率 Q (%)
実施例 7 1	0. 0 1	9 0. 8	9 6. 6	9 6. 0
実施例 7 2	0. 0 2	1 0 0. 0	1 0 0. 0	1 0 0. 0
実施例 7 3	0. 0 3	1 0 2. 3	9 6. 0	9 6. 5
実施例 7 4	0. 0 4	9 5. 7	9 2. 1	9 2. 6
実施例 7 5	0. 0 5	1 0 2. 9	9 2. 9	9 4. 1
実施例 7 6	0. 1	5 4. 4	4 2. 3	4 5. 0
実施例 7 7	0. 1 5	4 0. 3	2 3. 7	2 5. 5
実施例 7 8	0. 2	2 7. 7	1 4. 2	1 5. 3

E x = 4 6 0 n m			
	E u の 配合比 x	発光ピーク (n m)	ピーク強度
実施例 7 1	0. 0 1	4 9 5	9 5. 2
実施例 7 2	0. 0 2	4 9 6	1 0 0. 0
実施例 7 3	0. 0 3	4 9 8	9 4. 2
実施例 7 4	0. 0 4	4 9 8	9 6. 7
実施例 7 5	0. 0 5	4 9 9	9 3. 3
実施例 7 6	0. 1	5 0 0	2 8. 2
実施例 7 7	0. 1 5	5 0 4	9. 1
実施例 7 8	0. 2	5 3 6	4. 0

実施例 7 1 乃至 7 8 は、 $Ba_{2-x}Si_2O_2N_2 : Eu$ である。 4 0 0 n m 近傍の励起光源を用いて実施例 7 1 乃至 7 8 を照射したとき、 実施例 7 2 を基準にして、 他の実施例のピーク強度、 発光輝度、 エネルギー効率、 量子効率は、 その相対値で示す。 4 6 0 n m 近傍の励起光源を用いて実施例 7 1 乃至 7 8 を照射したとき、 実施例 7 2 を基準にして、 他の実施例のピーク強度は、 その相対値で示す。

原料は、 Ba_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を使用した。 これらの原料を実施例 3 1 と同様な製造方法を用いて実施例 7 1 乃至 7 8 の酸窒化物蛍光体の製造を行った。 該原料を、 所定のモル比となるように製造を行った。 得られた酸窒化物蛍光体の理論組成は、 $Ba_{(1-x)}Eu_xSi_2O_2N_2$ ($0 < x < 1$) である。 Ba の一部は、 Eu で置換されている。 表における E u の配合比は、 E u のモル比を示す。

実施例 7 2 の酸窒化物蛍光体の O と N との重量%を測定すると、 全量中に O が 11. 3 重量%、 N が 10. 6 重量% 含まれていた。 O と N の重量比は、 O : N

= 1 : 0. 94 である。

実施例 7 1 乃至 7 8 の焼成品は、いずれも、結晶性の粉体若しくは粒体である。粒径は、ほぼ 1 ~ 8 μm であった。

実施例 7 1 乃至 7 8 の酸窒化物蛍光体の励起スペクトルを測定した。測定の結果、290 nm から 480 nm より長波長領域まで強く励起される。

$E_x = 400 \text{ nm}$ で実施例 7 1 乃至 7 8 の酸窒化物蛍光体を励起した。実施例 7 2 の酸窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.101$ 、色調 $y = 0.485$ の緑色領域に発光色を有する。実施例 7 5 の酸窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.132$ 、色調 $y = 0.521$ の緑色領域に発光色を有する。色度座標において、 E_u の配合比を増やしていくと、色調 x は右方向に、色調 y は上方向にシフトしていく。発光輝度は、実施例 7 5 のときが最も高く、エネルギー効率、量子効率は、実施例 7 2 のときが最も高い。ここで、実施例 7 1 乃至 7 5 は、高い発光輝度及び高い量子効率を維持しつつ、所望の色調を有する酸窒化物蛍光体を提供することができる。

$E_x = 460 \text{ nm}$ で実施例 7 1 乃至 7 8 の酸窒化物蛍光体を励起した。 $E_x = 460 \text{ nm}$ は、青色系発光素子でよく使われる波長域であるため、該波長域で励起を行った。その結果、実施例 7 2 の酸窒化物蛍光体は、最も高いピーク強度を有する。

また、実施例 7 1 乃至 7 8 の酸窒化物蛍光体の温度特性は、極めて良好であった。実施例 7 1 乃至 7 8 の温度特性は、100°C のとき、90% 以上である。200°C のとき、65% 以上であった。

これらの酸窒化物蛍光体の X 線回折像を測定したところ、いずれもシャープな回折ピークを示し、得られた蛍光体が、規則性を有する結晶性の化合物であることが明らかとなった。この結晶構造は、斜方晶であった。

<実施例 7 9 >

図 5 5 は、実施例 7 9 の酸窒化物蛍光体を $E_x = 400 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図 5 6 は、実施例 7 9 の酸窒化物蛍光体を $E_x = 460 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図 5 7 は、実施例 7 9 の酸窒化物蛍光体の励起スペクトルを示す図である。図 5 8 は、実施例 7

9の酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。図59Aは、実施例79の酸窒化物蛍光体を1000倍で撮影したSEM写真である。図59Bは、実施例79の酸窒化物蛍光体を10000倍で撮影したSEM写真である。

実施例79は、 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ である。

まず、原料は、 Ca_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を使用した。該原料を、それぞれ0.1～3.0 μm に粉碎した。粉碎後、実施例79は、下記の数量の原料を使用した。

$\text{Ca}_3\text{N}_2 : 6.01\text{ g}$

$\text{Si}_3\text{N}_4 : 5.99\text{ g}$

$\text{SiO}_2 : 7.36\text{ g}$

$\text{Eu}_2\text{O}_3 : 0.66\text{ g}$

上記数量を秤量した後、実施例31乃至56と同様の製造方法により、製造を行った。実施例79のEuの配合比は、0.43mol%である。

実施例79において、原料の混合比率（モル比）は、 $\text{Ca}_3\text{N}_2 : \text{Si}_3\text{N}_4 : \text{SiO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 1 : 1.05 : 3.02 : 0.046$ である。

これにより、目的とする酸窒化物蛍光体を得た。得られた酸窒化物蛍光体の理論組成は、 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ である。

実施例79の酸窒化物蛍光体のOとNとの重量%を測定すると、全量中にOが18.8重量%、Nが17.1重量%含まれていた。OとNの重量比は、O:N=1:0.94である。

$E_x = 400\text{ nm}$ で実施例79の酸窒化物蛍光体を励起した。実施例79の酸窒化物蛍光体は、色調x=0.434、色調y=0.543の黄緑色領域に発光色を有する。また、温度特性は、極めて良好であった。

これら上記酸窒化物蛍光体のX線回折像を測定したところ、いずれもシャープな回折ピークを示し、得られた蛍光体が、規則性を有する結晶性の化合物であることが明らかとなった。この結晶構造は、斜方晶であった。

<実施例80：発光装置>

上述の酸窒化物蛍光体を用いて、実施例80の発光装置を製造した。励起光源として、400nmの発光スペクトルを有する発光素子を使用する。蛍光体は、

実施例 79 の $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ と、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ と、 $(\text{Ca}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2$ を使用する。実施例 80 の発光装置は、図 1 に示す構造のものである。図 26 は、本発明に係る発光素子を示す平面図である。図 27 は、本発明に係る発光素子の A-A' を示す断面図である。図 60 は、発光装置 1 の発光スペクトルを示す図である。図 61 は、本発明に係る発光装置 1 の色度座標を示す色度図 (JIS Z 8110) である。

実施例 80 の発光装置では、実施例 28 の発光装置に使用した発光素子と同様のものを用いた。

実施例 80 の発光装置 1 の特性を表 9 に示す。

表 9

	電流 If (mA)	電圧 Vf (V)	放射分析 Radiometric (mW)	光度測定 Photometric (lm)	ピーク波長 Peak (nm)
発光装置	20	3.4	6.2	1.84	464

色調 x	色調 y	色温度 T _{cp} (K)	平均演色性 Ra	ランプ効率 (lm/W)
0.356	0.368	4690	82.2	27.1

以上のように構成された実施例 80 の発光装置は、白色域の発光色を示す。実施例 80 の発光装置は、360～430 nm、430～500 nm、500～730 nm に発光ピーク波長がある発光スペクトルを示している。より具体的には、390～410 nm、455～475 nm、550～600 nm に発光ピーク波長がある発光スペクトルを示す。400 nm 励起の発光素子により励起された蛍光体は、実施例 79 の $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ は緑色系領域に、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ は黄色から赤色系領域に、 $(\text{Ca}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2$ は青色系と黄赤色領域に、それぞれ発光ピーク波長を有する。これらの蛍光体による光の混色により、白色系領域に発光色を示す。これらの蛍光体の配合量を変更することにより、種々の色味の白色光を発する。従って、励起光源として、紫外光を用いて所定の白色光を有する発光装置を製造する場合、蛍光体の種類、配合比等を変更するだけで、発光色を変更することができる。

<実施例 81：発光装置>

実施例 8 1 の発光装置は、励起光源に発光ピーク波長が 460 nm の発光素子を用いた白色系発光装置に関するものであり、実施例 2 9 の発光装置（図 1 の構造）において、実施例 3 1 の酸窒化物蛍光体と、 $\text{Ca}_2\text{SrSi}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ で表される窒化物蛍光体とを混合した蛍光体 1 1 を用いた以外は、実施例 2 9 と同様に構成されている。

この実施例 8 1 の発光装置に電流を流すと、ほぼ 460 nm に発光ピーク波長がある青色系発光素子 1 0 が発光する。この青色光を、半導体層 2 を覆う蛍光体 1 1 が色調変換を行う。その結果、白色に発光する実施例 8 1 の発光装置を提供することができる。

すなわち、実施例 8 1 の発光装置では、発光素子 1 0 の光の一部が透過する。また、発光素子 1 0 の光の一部が蛍光体 1 1 を励起し、該蛍光体 1 1 は、波長変換を行い、酸窒化物蛍光体の緑色と、窒化物蛍光体の黄赤から赤色との光を発する。これらの発光素子 1 0 からの青色光と、酸窒化物蛍光体からの緑色光と、窒化物蛍光体の黄赤から赤色光との光の混色により、白色に発光する発光装置を提供することができる。

<実施例 8 2：発光装置>

実施例 8 2 の発光装置は、実施例 3 0 の発光装置において、蛍光体を以下のように変更した以外は、実施例 3 0 と同様に構成される。

すなわち、実施例 8 2 の発光装置において、キャップ 1 6 には、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ の窒化物蛍光体と、 $(\text{Ca}_{0.95}, \text{Eu}_{0.05})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ の蛍光体とが勧誘されており、マウントリード 1 3 a のカップ内の蛍光体 1 1 として、実施例 3 3 の酸窒化物蛍光体が使用されている。尚、キャップ 1 6 にすべての蛍光体を含有させるようにしてもよいのは、実施例 3 0 と同様である。

このように構成された実施例 8 2 の発光装置は、発光素子 1 0 から放出される光の一部は、蛍光体 1 1 の酸窒化物蛍光体を励起し、緑色に発光する。また、発光素子 1 0 から放出される光の一部、若しくは酸窒化物蛍光体から放出される光の一部がキャップ 1 6 の蛍光体を励起し、青色と黄色から赤色に発光する。これにより、酸窒化物蛍光体の緑色光と、キャップ 1 6 の蛍光体の青色と黄色から赤色光とが混合し、結果として、キャップ 1 6 の表面からは、白色系の光が外部へ

放出される。

以下、実施例83～87は、本発明に係る実施の形態6に關係した実施例である。

(実施例83～87)

図63は、実施例83乃至87の酸窒化物蛍光体を $E_x = 400\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図64は、実施例83乃至87の酸窒化物蛍光体を $E_x = 460\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図65は、実施例83乃至87の酸窒化物蛍光体の励起スペクトルを示す図である。図66は、実施例83乃至87の酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。図67は、実施例83の酸窒化物蛍光体を撮影したSEM写真である。図67Aは、1000倍で撮影したものであり、図67Bは、5000倍で撮影したものである。

実施例83乃至87は、Baの一部をEuで置換しており、該Eu濃度を変えている。実施例83は、 $\text{Ba}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ である。実施例84は、 $\text{Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ である。実施例85は、 $\text{Ba}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ である。実施例86は、 $\text{Ba}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ である。実施例87は、 $\text{Ba}_{0.80}\text{Eu}_{0.20}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ である。

まず、原料は、 Ba_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を使用した。該原料を、それぞれ0.1～3.0 μm に粉碎した。粉碎後、実施例83は、上記組成となるように、下記の数量の原料を使用した。ここで、Baに対してEuのモル比は、Ba : Eu = 0.97 : 0.03である。

Ba_3N_2 : 5.60 g

Si_3N_4 : 1.88 g

SiO_2 : 2.31 g

Eu_2O_3 : 0.21 g

上記数量を秤量した後、 Ba_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を、均一になるまで混合した。

上記化合物を混合し、アンモニア雰囲気中で、窒化ホウ素坩堝に投入し、約1500°Cで約5時間、焼成を行った。

これにより、目的とする酸窒化物蛍光体を得た。得られた酸窒化物蛍光体の理論組成は、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ である。

実施例8 3の酸窒化物蛍光体のOとNとの重量%を測定すると、全量中にOが12.1重量%、Nが8.9重量%含まれていた。OとNの重量比は、O:N=1:0.74である。

実施例に係る酸窒化物蛍光体は、窒化ホウ素材質の坩堝を用い、アンモニア雰囲気中で焼成を行っている。坩堝に、金属製の坩堝を使用することはあまり好ましいとはいえない。金属製の坩堝を使用した場合、坩堝が浸食され、発光特性の低下を引き起こすことが考えられるからである。従って、アルミナなどのセラミックス製の坩堝を使用することが好ましい。

実施例8 4は、Euの配合比を変化させたものである。Baの一部をEuに置換した酸窒化物蛍光体である。細かく碎いた粉末を、下記の数量、秤量した。ここで、Baに対してEuのモル比は、 $\text{Ba} : \text{Eu} = 0.95 : 0.05$ である。

$\text{Ba}_3\text{N}_2 : 5.48\text{ g}$

$\text{Si}_3\text{N}_4 : 1.91\text{ g}$

$\text{SiO}_2 : 2.28\text{ g}$

$\text{Eu}_2\text{O}_3 : 0.35\text{ g}$

実施例8 3と同条件で、該原料を混合し、焼成を行った。

実施例8 5は、Euの配合比を変化させたものである。Baの一部をEuに置換した酸窒化物蛍光体である。細かく碎いた粉末を、下記の数量、秤量した。ここで、Baに対してEuのモル比は、 $\text{Ba} : \text{Eu} = 0.90 : 0.10$ である。

$\text{Ba}_3\text{N}_2 : 5.18\text{ g}$

$\text{Si}_3\text{N}_4 : 1.97\text{ g}$

$\text{SiO}_2 : 2.18\text{ g}$

$\text{Eu}_2\text{O}_3 : 0.69\text{ g}$

実施例8 3と同条件で、該原料を混合し、焼成を行った。

実施例8 6は、Euの配合比を変化させたものである。Baの一部をEuに置換した酸窒化物蛍光体である。細かく碎いた粉末を、下記の数量、秤量した。ここで、Baに対してEuのモル比は、 $\text{Ba} : \text{Eu} = 0.85 : 0.15$ である。

Ba₃N₂ : 4. 87 g

Si₃N₄ : 2. 03 g

SiO₂ : 2. 09 g

Eu₂O₃ : 1. 03 g

実施例83と同条件で、該原料を混合し、焼成を行った。

実施例87は、Euの配合比を変化させたものである。Baの一部をEuに置換した酸窒化物蛍光体である。細かく碎いた粉末を、下記の数量、秤量した。ここで、Baに対してEuのモル比は、Ba : Eu = 0. 80 : 0. 20である。

Ba₃N₂ : 4. 57 g

Si₃N₄ : 2. 10 g

SiO₂ : 1. 99 g

Eu₂O₃ : 1. 37 g

実施例83と同条件で、該原料を混合し、焼成を行った。

実施例83乃至87の焼成品は、いずれも、結晶性の粉体若しくは粒体である。粒径は、ほぼ1～5 μmであった。

表10は、実施例83乃至87の酸窒化物蛍光体をEx = 400 nmで励起させたときの発光特性を示す。

表10

	Eu濃度 (mol)	色調 x	色調 y	発光輝度 (%)	量子効率 (%)	発光ピーク波長 (nm)
実施例83	0.03	0.106	0.471	100.0	100.0	496
実施例84	0.05	0.121	0.481	85.5	83.9	498
実施例85	0.10	0.247	0.477	45.2	40.1	500
実施例86	0.15	0.289	0.556	33.4	22.8	504
実施例87	0.20	0.317	0.599	23.0	13.7	536

実施例83乃至87の酸窒化物蛍光体の励起スペクトルを測定した。測定の結果、実施例83乃至86は、350 nm近傍よりも370 nmから470 nmの方が強く励起される。

実施例83乃至87の酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを測定した。測定の結果、実施例83乃至87は、290 nmから470 nmまで、高い吸収率を示す。

そのため、290 nmから470 nmまでの励起光源からの光を効率よく吸収し、波長変換を行うことができる。

励起光源として、 $E_x = 400 \text{ nm}$ 近傍の光を実施例83乃至87の酸窒化物蛍光体に照射して励起させた。実施例83の酸窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.106$ 、色調 $y = 0.471$ 、発光ピーク波長 $\lambda_p = 496 \text{ nm}$ の緑色領域に発光色を有する。実施例84は、色調 $x = 0.121$ 、色調 $y = 0.481$ 、 $\lambda_p = 498 \text{ nm}$ の緑色領域に発光色を有する。実施例85は、色調 $x = 0.247$ 、色調 $y = 0.477$ 、 $\lambda_p = 500 \text{ nm}$ の緑色領域に発光色を有する。実施例83乃至85の酸窒化物蛍光体のいずれも、従来の蛍光体よりも、高い発光効率を示した。特に、実施例83乃至86の酸窒化物蛍光体は、実施例87よりも高い発光効率を示した。なお、実施例84乃至87は、実施例83の発光輝度及び量子効率を100%として、その相対値で表す。

表11は、実施例83の酸窒化物蛍光体の温度特性を示す。温度特性は、25°Cの発光輝度を100%とする相対輝度で示す。励起光源は、 $E_x = 400 \text{ nm}$ 近傍の光である。

表11

温度 (°C)	発光輝度 (%)	量子効率 (%)
25	100.0	100.0
50	97.0	97.4
100	88.8	90.2
150	79.2	81.7
200	64.7	68.2

この結果より、酸窒化物蛍光体を100°Cまで昇温したとき、88.8%と、極めて高い発光輝度を維持しており、さらに200°Cまで昇温しても64.7%と、高い発光輝度を維持している。これより、酸窒化物蛍光体は、極めて良好な温度特性を示す。

これら上記酸窒化物蛍光体のX線回折像を測定したところ、いずれもシャープな回折ピークを示し、得られた蛍光体が、規則性を有する結晶性の化合物であることが明らかとなった。

<実施例 8 8：発光装置>

上述の酸窒化物蛍光体を用いて、実施例 8 8 の発光装置を製造した。励起光源として、400 nm の発光スペクトルを有する発光素子を使用する。具体的には、実施例 2 8 の発光装置において、蛍光体 1 1 として、実施例 8 3 の $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ と、 $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ と、 $\text{SrCaSi}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ と、 $(\text{Ca}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ をとを使用した以外は、実施例 2 8 と同様に構成する。

図 6 8 は、実施例 8 8 の発光装置の発光スペクトル（シミュレーション）を示す図である。図 6 9 は、実施例 8 8 乃至 9 0 の発光装置の色度座標（シミュレーション）を示す図である。該実施例 8 8 の発光装置は、色温度を 4000 ~ 5000 K に合わせている。

実施例 8 8 の発光装置には、実施例 8 3 の $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ と、 $(\text{Ca}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ と、 $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ と、 $\text{SrCaSi}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ とを使用するが、この配合比は、適宜変更することができる。Ex = 400 nm の励起光源を用いて、これらの蛍光体に照射する。これらの蛍光体は、該励起光源からの光を吸収し、波長変換を行い、所定の発光波長を有する。実施例 8 3 の $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ は、470 nm ~ 530 nm に発光ピーク波長を有する。 $(\text{Ca}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ は、440 ~ 500 nm に発光ピーク波長を有する。 $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ は、500 ~ 650 nm に発光ピーク波長を有する。 $\text{SrCaSi}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ は、580 nm ~ 730 nm に発光ピーク波長を有する。

表 1 2 は、実施例 8 8 の発光装置の特性及び演色性を示す。但し、この実施例 8 8 の発光装置の特性及び演色性は、シミュレーションであり、実際に製造した場合は、自己吸収が起こり、波長のズレが生ずると思われる。比較例 1 の発光装置として、Ex = 400 nm の励起光源を用いて、 $(\text{Ca}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ と、 $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ を用いる。

表12

	発光特性 (Ex=400nm)				視感度効率 (%)
	色調 x	色調 y	色温度(K)		
比較例1の発光装置	0.356	0.371	4693		100
実施例88の発光装置	0.363	0.365	4449		81.5

	平均演色評価数	特殊演色評価数						
		Ra	R1	R2	R3	R4	R5	R6
比較例1の発光装置	76.0	74.7	90.9	92.8	60.2	69.9	82.0	78.9
実施例88の発光装置	88.2	94.6	89.3	84.6	85.9	92.0	86.2	84.8

	特殊演色評価数							
	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15
比較例1の発光装置	58.3	-1.9	71.8	52.2	41.9	79.8	96.4	70.1
実施例88の発光装置	88.1	96.1	75.7	89.9	75.3	92.4	91.3	92.4

400 nm励起の発光素子により励起された蛍光体は、実施例83のBaSi₂O₂N₂ : Euは青緑色から緑色系領域に、(Ca_{0.93}, Eu_{0.05}, Mn_{0.02})₁₀(PO₄)₆C₁₂は青紫色から青色系領域に、(Y, Gd)₃(Al, Ga)₅O₁₂ : Ceは緑色から黄赤色系領域に、SrCaSi₅N₈ : Euは黄赤色から赤色系領域に、それぞれ発光ピーク波長を有する。これらの蛍光体の光の混色により、白色系領域に発光色を示す。これより、実施例88の発光装置は、白色域に発光色を示す。また、視感度特性の低い400 nm近傍の励起光源を用いていることから、蛍光体の配合比を変えることにより、容易に色調を変えることができる。特に、比較例1に示す白色系発光装置では、平均演色評価数(Ra)が76.0であったが、実施例88に係る白色系発光装置は、平均演色評価数(Ra)が88.1と、極めて良好であった。これより演色性が改善されている。また、特殊演色評価数(R1～R15)は、ほぼ全ての色票で演色性が改善されている。更に、比較例1に示す白色系発光装置は、特殊演色評価数(R9)が-1.9であるのに対し、実施例88に係る白色系発光装置は、特殊演色評価数(R9)が96.1と、極めて良好であった。この特殊演色評価数(R9)は、比較的彩度の高い赤色の色票である。視感度効率は、比較例1の発光装置を100%としたときの相対値で表す。

<実施例 8 9 及び 9 0 : 発光装置>

実施例 8 9 及び 9 0 の発光装置は、励起光源に発光ピーク波長が 460 nm の発光素子を用いた白色系発光装置に関する。この実施例 8 9 及び 9 0 の発光装置は、実施例 2 9 の発光装置において、蛍光体 1 1 として以下の蛍光体を使用した以外は、実施例 2 9 と同様に構成される（基本構成は、図 1）。図 7 0 は、実施例 8 9 及び 9 0 の発光装置の発光スペクトル（シミュレーション）を示す図である。

(実施例 8 9 及び 9 0 の発光装置における蛍光体)

本発明に係る実施例 8 9 及び 9 0 の発光装置に用いる蛍光体 1 1 は、実施例 8 3 の酸窒化物蛍光体と、 $(Y, Gd)_3(A1, Ga)_5O_{12}:Ce$ で表される YAG 蛍光体と、 $CaSrSi_5N_8:Eu$ で表される窒化物蛍光体と、を混合した蛍光体である。該蛍光体 1 1 は、コーティング部材 1 2 と一緒に混合されている。この配合比は、適宜変更することができる。Ex = 460 nm の励起光源を用いて、これらの蛍光体 1 1 に照射する。これらの蛍光体 1 1 は、該励起光源からの光を吸収し、波長変換を行い、所定の発光波長を有する。実施例 8 3 の $BaSi_2O_2N_2:Eu$ は、470 nm ~ 530 nm に発光ピーク波長を有する。 $(Y, Gd)_3(A1, Ga)_5O_{12}:Ce$ は、500 ~ 650 nm に発光ピーク波長を有する。 $SrCaSi_5N_8:Eu$ は、580 nm ~ 730 nm に発光ピーク波長を有する。

実施例 8 9 及び 9 0 の発光装置に電流を流すと、ほぼ 460 nm に発光ピーク波長がある青色系発光素子 1 0 が発光する。実施例 8 9 及び 9 0 の発光装置では、発光素子 1 0 の光の一部は透過する。また、発光素子 1 0 の光の一部が蛍光体 1 1 を励起し、波長変換を行い、該蛍光体 1 1 は所定の発光波長を有する。これらの発光素子 1 0 からの青色光と、蛍光体 1 1 からの光の混色により、白色に発光する発光装置を提供することができる。

すなわち、発光素子からの青色光の一部を半導体層 2 を覆う蛍光体 1 1 が色調変換を行う。その結果、白色に発光する実施例 8 9 及び 9 0 の発光装置を提供することができる。

(実施例 8 9 及び 9 0 の発光装置の特性)

表13は、実施例89及び90の発光装置の特性及び演色性を示す。但し、ここに示した実施例89及び90の発光装置の特性及び演色性は、シミュレーションであり、実際に製造した場合は、自己吸収が起こり、波長のズレが生ずると思われる。比較例2の発光装置として、 $E_x = 460\text{ nm}$ の励起光源を用いて、 $(Y, Gd)_3(A_1, Ga)_5O_{12} : Ce$ とを用いる。また、実施例89及び90は、ピーク値が同一の場合の発光スペクトルである。

表13

	発光特性 ($E_x=460\text{nm}$)				
	色調 x	色調 y	色温度 (K)	視感度効率 (%)	
比較例2の発光装置	0.356	0.371	4693	100	
実施例89の発光装置	0.352	0.358	4773	86.1	
実施例90の発光装置	0.356	0.360	4643	81.8	

	平均演色評価数	特殊演色評価数							
		Ra	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
比較例2の発光装置	76.0	74.7	90.9	92.8	60.2	69.9	82.0	78.9	
実施例89の発光装置	84.5	93.9	92.3	85.2	72.4	86.5	91.3	77.5	
実施例90の発光装置	83.1	93.5	86.0	79.9	96.0	88.0	83.2	96.6	

	特殊演色評価数							
	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15
比較例2の発光装置	58.3	-1.9	71.8	52.2	41.9	79.8	96.4	70.1
実施例89の発光装置	77.1	70.7	87.0	73.8	63.1	97.9	92.4	88.0
実施例90の発光装置	81.5	94.1	70.5	81.3	65.0	90.8	89.2	88.3

発光素子からの波長 460 nm 光により励起された蛍光体の発光スペクトルは、実施例83の $BaSi_2O_2N_2 : Eu$ は青緑色から緑色系領域に、 $(Y, Gd)_3(A_1, Ga)_5O_{12} : Ce$ は緑色から黄赤色系領域に、 $SrCaSi_5N_8 : Eu$ は黄赤色から赤色系領域に、それぞれ発光ピーク波長を有する。これらの蛍光体の光の混色により、白色系領域に発光色を示す。これより、実施例89及び90の発光装置は、全体として白色域に発光色を示す。また、励起光源に 460 nm 近傍の可視光を用い、青色に発光する蛍光体を用いていないことから、波長変換に伴う発光効率のロスが少ない。さらに、蛍光体の配合比を変えることにより、容易に色調を変えることができる。特に、比較例2に示す白色系発光装置では、平均演色評価数 (Ra) が 76.0 であったが、実施例89及び90に係る

白色系発光装置は、平均演色評価数（R_a）が84.5及び83.1と、極めて良好であった。これより演色性が改善されている。また、特殊演色評価数（R₁～R₁₅）は、ほぼ全ての色票で演色性が改善されている。更に、比較例2に示す白色系発光装置は、特殊演色評価数（R₉）が-1.9であるのに対し、実施例8.9及び9.0に係る白色系発光装置は、特殊演色評価数（R₉）が70.7と94.1と、極めて良好であった。この特殊演色評価数（R₉）は、比較的彩度の高い赤色の色票である。視感度効率は、比較例の発光装置を100%としたときの相対値で表す。

<実施例9.1：発光装置>

実施例9.1の発光装置は、励起光源に発光ピーク波長が457nmの発光素子を用いた白色系発光装置に関する。基本構造は、図1に示す構造である。図7.1は、実施例9.1及び実施例9.2の発光装置の発光スペクトルを示す図である。

(発光素子)

実施例9.1の発光装置に電流を流すと、ほぼ457nmに発光ピーク波長がある青色系発光素子1.0が発光する。この青色光を、半導体層2を覆う蛍光体1.1が色調変換を行う。その結果、白色に発光する実施例9.1の発光装置を提供することができる。

(蛍光体)

本発明に係る実施例9.1の発光装置に用いる蛍光体1.1は、実施例8.3の酸窒化物蛍光体と、(Y, Gd)₃(Al, Ga)₅O₁₂:Ceで表されるYAG蛍光体と、CaSrSi₅N₈:Euで表される窒化物蛍光体と、を混合した蛍光体1.1を用いる。該蛍光体1.1は、コーティング部材1.2と一緒に混合されている。この配合比は、適宜変更することができる。Ex=457nmの励起光源を用いて、これらの蛍光体1.1に照射する。これらの蛍光体1.1は、該励起光源からの光を吸収し、波長変換を行い、所定の発光波長を有する。実施例8.3のBaSi₂O₂N₂:Euは、470nm～530nmに発光ピーク波長を有する。

(Y, Gd)₃(Al, Ga)₅O₁₂:Ceは、500～650nmに発光ピーク波長を有する。SrCaSi₅N₈:Euは、580nm～730nmに発光ピーク波長を有する。

実施例91の発光装置は、発光素子10の光の一部が透過する。また、発光素子10の光の一部が蛍光体11を励起し、波長変換を行い、該蛍光体11は所定の発光波長を有する。これらの発光素子10からの青色光と、蛍光体11からの光の混色により、白色に発光する発光装置を提供することができる。

(実施例91の発光装置の特性)

表14は、実施例91の発光装置の特性及び演色性を示す。

表14

	発光特性 (Ex=457nm)								
	電流 If(mA)	電圧 Vf(V)	放射分析 (mW)	輝度 (光束) (lm)	発光ピーク波長(nm)	色調 x	色調 y	色温度(K)	ランプ効率 (lm/W)
実施例91の発光装置	20	3.38	6.3	1.69	453	0.334	0.340	5443	25.0

	平均演色評価数	特殊演色評価数							
		Ra	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
実施例91の発光装置	92.7	96.6	94.8	90.5	93.8	95.7	91.6	89.8	

	特殊演色評価数						
	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14
実施例91の発光装置	89.0	83.0	88.7	96.4	81.0	96.8	94.4

457nm励起の発光素子により励起された蛍光体は、実施例83のBaSi₂O₂N₂:Euは青緑色から緑色系領域に、(Y, Gd)₃(Al, Ga)₅O₁₂:Ceは緑色から黄赤色系領域に、SrCaSi₅N₈:Euは黄赤色から赤色系領域に、それぞれ発光ピーク波長を有する。これらの蛍光体の光の混色により、白色系領域に発光色を示す。これより、実施例91の発光装置は、白色域に発光色を示す。また、励起光源に457nm近傍の可視光を用い、青色に発光する蛍光体を用いていないことから、波長変換に伴う発光効率のロスが少ない。さらに、蛍光体の配合比を変えることにより、容易に色調を変えることができる。実施例91の白色系発光装置は、ランプ効率が25.01m/Wと極めて高い発光特性を示す。実施例91に係る白色系発光装置は、平均演色評価数(Ra)が92.7と、極めて良好であった。これより演色性が改善されている。また、特殊演色

評価数（R 1～R 15）は、ほぼ全ての色票で演色性が改善されている。更に、実施例91に係る白色系発光装置は、特殊演色評価数（R 9）が83.0と、極めて良好であった。

以上より、実施例91の白色系発光装置は、演色性に優れた発光装置を提供することができる。

<実施例92：発光装置>

実施例92の発光装置は、励起光源に発光ピーク波長が463 nmの発光素子を用いた白色系発光装置に関する。基本構造は、図1に示す構造である。図71は、実施例91及び実施例92の発光装置の発光スペクトルを示す図である。

(発光素子)

実施例92の発光装置に電流を流すと、ほぼ463 nmに発光ピーク波長がある青色系発光素子10が発光する。この青色光を、半導体層2を覆う蛍光体11が色調変換を行う。その結果、白色に発光する実施例92の発光装置を提供することができる。

(蛍光体)

実施例92の発光装置に用いる蛍光体11は、実施例83の酸窒化物蛍光体と、 $(Y, Gd)_3(A1, Ga)_5O_{12} : Ce$ で表されるYAG蛍光体と、 $CaSrSi_5N_8 : Eu$ で表される窒化物蛍光体と、を混合した蛍光体11を用いる。該蛍光体11は、コーティング部材12と一緒に混合されている。この配合比は、適宜変更することができる。Ex=463 nmの励起光源を用いて、これらの蛍光体11に照射する。これらの蛍光体11は、該励起光源からの光を吸収し、波長変換を行い、所定の発光波長を有する。実施例83の $BaSi_2O_2N_2 : Eu$ は、470 nm～530 nmに発光ピーク波長を有する。 $(Y, Gd)_3(A1, Ga)_5O_{12} : Ce$ は、500～650 nmに発光ピーク波長を有する。 $SrCaSi_5N_8 : Eu$ は、580 nm～730 nmに発光ピーク波長を有する。

実施例92の発光装置は、発光素子10の光の一部が透過する。また、発光素子10の光の一部が蛍光体11を励起し、波長変換を行い、該蛍光体11は所定の発光波長を有する。これらの発光素子10からの青色光と、蛍光体11からの光の混色により、白色に発光する発光装置を提供することができる。

(実施例 9 2 の発光装置の特性)

表 1 5 は、実施例 9 2 の発光装置の特性及び演色性を示す。

表 1 5

	発光特性 (Ex=463nm)								
	電流 If(mA)	電圧 Vf(V)	放射分析 (mW)	輝度 (光束) (lm)	発光ピーク波長(nm)	色調 x	色調 y	色温度(K)	ランプ効率 (lm/W)
実施例92の発光装置	20	3.28	5.4	1.397	460	0.327	0.334	5751	21.3

	平均演色評価数	特殊演色評価数							
		Ra	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
実施例92の発光装置	84.9	90.9	86.3	81.6	83.2	88.1	82.2	81.4	

	特殊演色評価数						
	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14
実施例92の発光装置	85.8	91.0	69.9	88.0	70.7	88.9	89.6

463 nm励起の発光素子により励起された蛍光体は、実施例 8 3 の BaSi₂O₂N₂ : Eu は青緑色から緑色系領域に、(Y, Gd)₃(Al, Ga)₅O₁₂ : Ce は緑色から黄赤色系領域に、SrCaSi₅N₈ : Eu は黄赤色から赤色系領域に、それぞれ発光ピーク波長を有する。これらの蛍光体の光の混色により、白色系領域に発光色を示す。これより、実施例 9 2 の発光装置は、白色域に発光色を示す。また、励起光源に 463 nm 近傍の可視光を用い、青色に発光する蛍光体を用いていないことから、波長変換に伴う発光効率のロスが少ない。さらに、蛍光体の配合比を変えることにより、容易に色調を変えることができる。実施例 9 2 の白色系発光装置は、ランプ効率が 21.3 lm/W と高い発光特性を示す。実施例 9 2 に係る白色系発光装置は、平均演色評価数 (Ra) が 84.9 と、極めて良好であった。これより演色性が改善されている。また、特殊演色評価数 (R1 ~ R15) は、ほぼ全ての色票で演色性が改善されている。更に、実施例 9 2 に係る白色系発光装置は、特殊演色評価数 (R9) が 91.0 と、極めて良好であった。

以上より、実施例 9 2 の白色系発光装置は、演色性に優れた発光装置を提供す

ることができる。

<実施例 9 3：発光装置>

実施例 9 3 の発光装置は、実施例 3 0 の発光装置と同様のキャップタイプの発光装置であり、実施例 3 0 の発光装置において、蛍光体 1 1 を以下のようにした以外は、実施例 3 0 と同様に構成される。尚、発光素子 1 0 は、400 nm に発光ピーク波長を有する発光素子を使用する。

キャップ 1 6 には、 $\text{Ba}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{N}_2 : \text{Eu}$ の酸窒化物蛍光体と、 $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ の蛍光体と、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ の窒化物蛍光体とが含まれている。マウントリード 1 3 a のカップ内のコーティング部材 1 2 には、 $(\text{Ca}_{0.95}, \text{Eu}_{0.05})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ の蛍光体が含まれている。尚、キャップ 1 6 に蛍光体を含有させることができるために、酸窒化物蛍光体をキャップ 1 6 に含有させて、マウントリード 1 3 a のカップ内は、コーティング部材 1 2 のみとしてもよい。

このように構成された発光装置は、発光素子 1 0 から放出される光の一部は、蛍光体 1 1 の酸窒化物蛍光体を励起し、緑色に発光する。また、発光素子 1 0 から放出される光の一部、若しくは酸窒化物蛍光体から放出される光の一部がキャップ 1 6 の蛍光体を励起し、青色と黄色から赤色に発光する。これにより、酸窒化物蛍光体の緑色光と、キャップ 1 6 の蛍光体の青色と黄色から赤色光とが混合し、結果として、キャップ 1 6 の表面からは、白色系の光が外部へ放出される。

産業上の利用の可能性

以上、詳細に説明したように、本発明は、紫外から可視光の短波長領域に発光波長を有する励起光源からの光を吸収し、該励起光源からの発光色と異なる発光色を有する酸窒化物蛍光体に関するものであり、該酸窒化物蛍光体は、青緑色から黄色系領域に発光ピーク波長を有しており、極めて高い発光効率を有する。また、該酸窒化物蛍光体は、温度特性に極めて優れている。また、本発明は、そのような酸窒化物蛍光体を、再現性良く簡単に製造できる製造方法である。また、本発明は、上記酸窒化物蛍光体と、発光素子とを有する発光装置に関するものであり、該発光装置は、所望の発光色を実現できる。またさらに、上記酸窒化物蛍

光体と第2の蛍光体である青色、緑色、赤色、黄色などに発光する蛍光体とを組み合わせた発光装置を製造することができる。これにより、白色系に発光する演色性に優れた発光装置を提供することができる。さらに、該酸窒化物蛍光体と、第2の蛍光体であるYAG系蛍光体と、青色系発光素子とを組み合わせた発光装置を製造することができる。これにより、白色系に発光する演色性に優れた、発光効率の極めて高い発光装置を提供することができる。従って、本発明は、上述のような発光装置を提供することができるという極めて重要な技術的意義を有する。

請求の範囲

1. Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第ⅠⅠ族元素と、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第ⅠⅤ族元素と、賦活剤Rである希土類元素とを含む結晶からなることを特徴とする酸窒化物蛍光体。

2. 前記第ⅠⅠ族元素は、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれるBaを必須とする1種以上であり、

前記第ⅠⅤ族元素は、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれるSiを必須とする1種以上であり、

賦活剤RとしてEuを含むことを特徴とする請求の範囲1記載の酸窒化物蛍光体。

3. 前記賦活剤Rの含有量は、前記第ⅠⅠ族元素に対して、モル比で、前記第ⅠⅠ族元素：前記R=1:0.005乃至1:0.15であることを特徴とする請求の範囲1又は2に記載の酸窒化物蛍光体。

4. 前記酸窒化物蛍光体は、組成にOとNとを含み、該Oと該Nの重量比が、Oの1に対し、Nが0.2~2.1であることを特徴とする請求の範囲1~3のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

5. 一般式 $L_xM_yO_zN_{((2/3)x+(4/3)y-(2/3)z)}:R$

(Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第ⅠⅠ族元素である。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第ⅠⅤ族元素である。Oは、酸素元素である。Nは、窒素元素である。Rは希土類元素からなる賦活剤である。0.5 < X < 1.5、1.5 < Y < 2.5、1.5 < Z < 2.5である。)で表される酸窒化物蛍光体。

6. 一般式 $L_xM_yQ_zO_zN_{((2/3)x+(4/3)y+z-(2/3)z)}:R$

(Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第ⅠⅠ族元素である。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第ⅠⅤ族元素である。

Qは、B、A 1、G a、I nからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第ⅠⅠ族元素である。Oは、酸素元素である。Nは、窒素元素である。Rは希土類元素からなる賦活剤である。 $0.5 < X < 1.5$ 、 $1.5 < Y < 2.5$ 、 $0 < T < 0.5$ 、 $1.5 < Z < 2.5$ である。)で表される酸窒化物蛍光体。

7. 前記Lは、C a、S r、B a、Z nからなる群から選ばれるB aを必須とする少なくとも1種以上である第ⅠⅠ族元素であり、

Mは、C、S i、G e、S n、T i、Z r、H fからなる群から選ばれるS iを必須とする少なくとも1種以上である第ⅠⅤ族元素であり、

賦活剤RとしてE uを含むことを特徴とする請求の範囲5又は6記載の酸窒化物蛍光体。

8. 前記X、前記Y、前記Zは、 $X = 1$ 、 $Y = 2$ 、 $Z = 2$ であることを特徴とする請求の範囲5～7のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

9. 前記酸窒化物蛍光体は、少なくとも一部が結晶であることを特徴とする請求の範囲5～8のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

10. 前記酸窒化物蛍光体において、50重量%以上が前記結晶である請求の範囲9に記載の酸窒化物蛍光体。

11. 前記結晶は、斜方晶系の単位格子を持つことを特徴とする請求の範囲1, 2, 3, 4, 9及び10のうちのいずれか1つに記載のオキシナイトライド蛍光体。

12. 前記Rは、50重量%以上がE uであることを特徴とする請求の範囲9～11のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

13. 前記賦活剤Rは、その70重量%以上がE uであることを特徴とする請求の範囲1～11のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

14. 前記酸窒化物蛍光体は、490 nm以下に発光ピーク波長を有する励起光源の光により励起され、前記発光ピーク波長よりも長波長側に発光ピーク波長がある発光スペクトルを有することを特徴とする請求の範囲1～13のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

15. 前記酸窒化物蛍光体は、B aとS iとE uとを含んでなり、360乃至480 nmに発光ピーク波長を有する励起光源からの光により励起され、前記発

光ピーク波長よりも長波長側に発光ピーク波長がある発光スペクトルを有することを特徴とする請求の範囲1～13のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

16. 前記酸窒化物蛍光体は、青緑色から黄赤色領域に発光ピーク波長がある発光スペクトルを有することを特徴とする請求の範囲1～14のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

17. 前記酸窒化物蛍光体はBaとSiとEuとを含んでなり、青緑色から緑色領域に発光ピーク波長がある発光スペクトルを有することを特徴とする請求の範囲1～15のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

18. 前記酸窒化物蛍光体は、500nmの光よりも370nmの光により強く励起されることを特徴とする請求の範囲1～17のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

19. 前記酸窒化物蛍光体はBaとSiとEuとを含んでなり、350nm近傍の光よりも460nm近傍の光より強く励起されることを特徴とする請求の範囲1～17のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

20. 前記酸窒化物蛍光体は、少なくとも2種以上のBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれるある第II族元素を有していることを特徴とする請求の範囲1～18のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

21. 前記酸窒化物蛍光体は、SrとCaとを有しており、SrとCaとのモル比は、Sr:Ca=6:4乃至9:1であることを特徴とする請求の範囲1～20のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

22. 前記酸窒化物蛍光体は、SrとBaとを有しており、SrとBaとのモル比は、Sr:Ba=6:4乃至9:1であることを特徴とする請求の範囲1～20のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

23. 前記酸窒化物蛍光体は、CaとBaとを有しており、CaとBaとのモル比は、Ca:Ba=6:4乃至9:1であることを特徴とする請求の範囲1～20のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

24. 請求の範囲1～23のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体において、

発光ピーク波長及び色調が前記賦活剤Rの添加量によって設定されたことを特徴とする酸窒化物蛍光体。

25. 前記酸窒化物蛍光体に含まれる第II族元素の一部は、前記賦活剤Rで置換されており、前記第II族元素と前記賦活剤Rとの混合量に対して、前記賦活剤Rの量は、

(前記第II族元素と前記賦活剤Rとの混合量) : (前記賦活剤Rの量) = 1 : 0. 001乃至1 : 0. 8のモル比で表されることを特徴とする請求の範囲24に記載の酸窒化物蛍光体。

26. Lの窒化物(Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素である。)と、Mの窒化物(Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素である。)と、Mの酸化物と、Rの酸化物(Rは、希土類元素である。)とを含む原料を混合する第1の工程と、

第1の工程により得られる混合物を焼成する第2の工程と、
を有する酸窒化物蛍光体の製造方法。

27. 前記第II族元素は、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれるBaを必須とする少なくとも1種以上であり、

前記第IV族元素は、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれるSiを必須とする少なくとも1種以上であり、

前記希土類元素は、Euを必須とする少なくとも1種以上であり、

前記Rの酸化物原料は、前記Lの窒化物原料に対して、モル比で、前記Lの窒化物原料：前記Rの酸化物原料=1 : 0. 005乃至1 : 0. 15の範囲内に設定されることを特徴とする請求の範囲26記載の酸窒化物蛍光体の製造方法。

28. 前記Rの酸化物に代えて、若しくは、前記Rの酸化物とともに、Rの窒化物が原料として用いられることを特徴とする請求の範囲26に記載の酸窒化物蛍光体の製造方法。

29. 前記第1の工程において、さらにQ(Qは、B、Al、Ga、Inからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第III族元素である。)の化合物を混合することを特徴とする請求の範囲26～28のうちのいずれか1つに記

載の酸窒化物蛍光体の製造方法。

3 0. 前記第1の工程において、前記Lの窒化物、前記Mの窒化物、前記Mの酸化物のモル比は、 $0.5 < L$ の窒化物 < 1.5 、 $0.25 < M$ の窒化物 < 1.75 、 $2.25 < M$ の酸化物 < 3.75 の範囲内に設定されることを特徴とする請求の範囲26乃至29のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体の製造方法。

3 1. 前記Lの窒化物からなる原料の少なくとも一部は、Rの酸化物及びRの窒化物の少なくともいずれか一方により置換されることを特徴とする請求の範囲26～30のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体の製造方法。

3 2. 請求の範囲26乃至31のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体の製造方法により製造される酸窒化物蛍光体。

3 3. 励起光源と、該励起光源からの光の少なくとも一部を波長変換する蛍光体とを有する発光装置であって、

前記蛍光体は、青緑色から黄赤色系領域に発光ピーク波長がある酸窒化物蛍光体が含有されていることを特徴とする発光装置。

3 4. 紫外から可視光の短波長領域に発光波長を有する励起光源と、該励起光源からの光の少なくとも一部を波長変換する発光装置であって、

前記蛍光体は、青緑色から緑色系領域に発光ピーク波長を有するBaを必須とする酸窒化物蛍光体が含有されていることを特徴とする発光装置。

3 5. 前記酸窒化物蛍光体は、請求の範囲1～25及び請求の範囲32のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体である請求の範囲33記載の発光装置。

3 6. 前記励起光源は、紫外から可視光の短波長側領域に少なくとも1以上の発光ピーク波長があることを特徴とする請求の範囲33～35のうちのいずれか1つに記載の発光装置。

3 7. 前記励起光源は、発光素子であることを特徴とする請求の範囲33～36のうちのいずれか1つに記載の発光装置。

3 8. 前記発光素子の発光層は、Inを含む窒化物半導体を有することを特徴とする請求の範囲37に記載の発光装置。

3 9. 前記蛍光体として、前記酸窒化物蛍光体と共に用いられる第2の蛍光体

が含有されており、

該第2の蛍光体は、前記励起光源からの光、及び、前記酸窒化物蛍光体からの光、の少なくとも一部を波長変換し、可視光領域に発光ピーク波長のある発光スペクトルを有していることを特徴とする請求の範囲33～38のうちのいずれか1つに記載の発光装置。

40. 前記第2の蛍光体は、青色から赤色の間に少なくとも1以上の発光ピーク波長のある発光スペクトルを有していることを特徴とする請求の範囲39に記載の発光装置。

41. 前記発光装置は、前記励起光源からの光の一部、前記酸窒化物蛍光体からの光、前記第2の蛍光体からの光のうち少なくとも2以上の光が混合されて放出されることを特徴とする請求の範囲39又は40のいずれかに記載の発光装置。

42. 前記発光装置は、前記励起光源の有する発光ピーク波長から、前記酸窒化物蛍光体の有する発光ピーク波長若しくは第2の蛍光体の有する発光ピーク波長までの、中間の発光色を有することを特徴とする請求の範囲39乃至41のうちのいずれか1つに記載の発光装置。

43. 前記中間の発光色は、白色系の発光色であることを特徴とする請求の範囲42に記載の発光装置。

44. 前記発光装置は、少なくとも、430～500nm、500～730nmに1以上の発光ピーク波長がある発光スペクトルを有する請求の範囲39～43のうちのいずれか1つに記載の発光装置。

45. 前記酸窒化物蛍光体がBaとSiとを含み、

前記発光装置は、360～485nm、485～548nm、548～730nmに少なくとも1以上の発光ピーク波長がある発光スペクトルを有する請求の範囲31～35のうちのいずれか1つに記載の発光装置。

46. 前記酸窒化物蛍光体がBaとSiとを含み、

前記発光装置は、360～485nm、485～584nmに1以上の発光ピーク波長がある発光スペクトルを有する請求の範囲31～35のうちのいずれか1つに記載の発光装置。

47. 前記酸窒化物蛍光体がBaとSiとを含み、

前記発光装置は、平均演色評価数（R_a）が80以上であることを特徴とする請求の範囲31～35のうちのいずれか1つに記載の発光装置。

補正書の請求の範囲

補正書の請求の範囲 [2004年3月31日(31.03.04)国際事務局受理:出願当初の請求の範囲1—47は取り下げられた;新たな請求の範囲48—95が追加された。 (7頁)]

48. (追加) Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素と、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素と、賦活剤Rである希土類元素とを含む結晶からなり、斜方晶系の単位格子を持つことを特徴とする酸窒化物蛍光体。

49. (追加) Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素と、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、II fからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素と、賦活剤Rである希土類元素とを含み、実質的にAlを含まない結晶からなることを特徴とする酸窒化物蛍光体。

50. (追加) 前記第II族元素は、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれるBaを必須とする1種以上であり、

前記第IV族元素は、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれるSiを必須とする1種以上であり、

賦活剤RとしてEuを含むことを特徴とする請求の範囲48又は49に記載の酸窒化物蛍光体。

51. (追加) 前記賦活剤Rの含有量は、前記第II族元素に対して、モル比で、前記第II族元素:前記R = 1 : 0. 005乃至1 : 0. 15であることを特徴とする請求の範囲48又は49に記載の酸窒化物蛍光体。

52. (追加) 前記酸窒化物蛍光体は、組成にOとNとを含み、該Oと該Nの重量比が、Oの1に対し、Nが0. 2~2. 1であることを特徴とする請求の範囲48又は49に記載の酸窒化物蛍光体。

53. (追加) 一般式 $L_xM_yO_zN^{((2/3)x+(4/3)y-(2/3)z)}:R$
(Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素である。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素である。Oは、酸素元素である。Nは、窒素元素である。Rは希土類元素からなる賦活剤)

である。 $0.5 < X < 1.5$ 、 $1.5 < Y < 2.5$ 、 $1.5 < Z < 2.5$ である。) で表される酸窒化物蛍光体。

54. (追加) 一般式 $L_xM_yQ_zO_zN_{((2/3)x+(4/3)y+t-(2/3)z)} : R$
 (Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第I I族元素である。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第I V族元素である。Qは、B、Al、Ga、Inからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第I I I族元素である。Oは、酸素元素である。Nは、窒素元素である。Rは希土類元素からなる賦活剤である。 $0.5 < X < 1.5$ 、 $1.5 < Y < 2.5$ 、 $0 < T < 0.5$ 、 $1.5 < Z < 2.5$ である。) で表される酸窒化物蛍光体。

55. (追加) 前記Lは、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれるBaを必須とする少なくとも1種以上である第I I族元素であり、

Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれるSiを必須とする少なくとも1種以上である第I V族元素であり、

賦活剤RとしてEuを含むことを特徴とする請求の範囲53又は54記載の酸窒化物蛍光体。

56. (追加) 前記X、前記Y、前記Zは、 $X = 1$ 、 $Y = 2$ 、 $Z = 2$ であることを特徴とする請求の範囲53又は54に記載の酸窒化物蛍光体。

57. (追加) 前記酸窒化物蛍光体は、少なくとも一部が結晶であることを特徴とする請求の範囲53又は54に記載の酸窒化物蛍光体。

58. (追加) 前記酸窒化物蛍光体において、50重量%以上が前記結晶である請求の範囲57に記載の酸窒化物蛍光体。

59. (追加) 前記結晶は、斜方晶系の単位格子を持つことを特徴とする請求の範囲53又は54に記載のオキシナイトライド蛍光体。

60. (追加) 前記Rは、50重量%以上がEuであることを特徴とする請求の範囲48、49、53及び54のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

61. (追加) 前記賦活剤Rは、その70重量%以上がEuであることを特徴とする請求の範囲48、49、53及び54のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

6 2. (追加) 前記酸窒化物蛍光体は、4 9 0 nm以下に発光ピーク波長を有する励起光源の光により励起され、前記発光ピーク波長よりも長波長側に発光ピーク波長がある発光スペクトルを有することを特徴とする請求の範囲4 8、4 9、5 3及び5 4のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

6 3. (追加) 前記酸窒化物蛍光体は、BaとSiとEuとを含んでなり、3 6 0乃至4 8 0 nmに発光ピーク波長を有する励起光源からの光により励起され、前記発光ピーク波長よりも長波長側に発光ピーク波長がある発光スペクトルを有することを特徴とする請求の範囲4 8、4 9、5 3及び5 4のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

6 4. (追加) 前記酸窒化物蛍光体は、青緑色から黄赤色領域に発光ピーク波長がある発光スペクトルを有することを特徴とする請求の範囲4 8、4 9、5 3及び5 4のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

6 5. (追加) 前記酸窒化物蛍光体はBaとSiとEuとを含んでなり、青緑色から緑色領域に発光ピーク波長がある発光スペクトルを有することを特徴とする請求の範囲4 8、4 9、5 3及び5 4のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

6 6. (追加) 前記酸窒化物蛍光体は、5 0 0 nmの光よりも3 7 0 nmの光により強く励起されることを特徴とする請求の範囲4 8、4 9、5 3及び5 4のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

6 7. (追加) 前記酸窒化物蛍光体はBaとSiとEuとを含んでなり、3 5 0 nm近傍の光よりも4 6 0 nm近傍の光より強く励起されることを特徴とする請求の範囲4 8、4 9、5 3及び5 4のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

6 8. (追加) 前記酸窒化物蛍光体は、少なくとも2種以上のBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれるある第I 1族元素を有していることを特徴とする請求の範囲4 8、4 9、5 3及び5 4のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

6 9. (追加) 前記酸窒化物蛍光体は、SrとCaとを有しており、SrとCaとのモル比は、Sr : Ca = 6 : 4乃至9 : 1であることを特徴とする請求の

範囲4 8、4 9、5 3及び5 4のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

7 0. (追加) 前記酸窒化物蛍光体は、SrとBaとを有しており、SrとBaとのモル比は、Sr : Ba = 6 : 4乃至9 : 1であることを特徴とする請求の範囲4 8、4 9、5 3及び5 4のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

7 1. (追加) 前記酸窒化物蛍光体は、CaとBaとを有しており、CaとBaとのモル比は、Ca : Ba = 6 : 4乃至9 : 1であることを特徴とする請求の範囲4 8、4 9、5 3及び5 4のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

7 2. (追加) 請求の範囲4 8、4 9、5 3及び5 4のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体において、

発光ピーク波長及び色調が前記賦活剤Rの添加量によって設定されたことを特徴とする酸窒化物蛍光体。

7 3. (追加) 前記酸窒化物蛍光体に含まれる第II族元素の一部は、前記賦活剤Rで置換されており、前記第II族元素と前記賦活剤Rとの混合量に対して、前記賦活剤Rの量は、

(前記第II族元素と前記賦活剤Rとの混合量) : (前記賦活剤Rの量) = 1 : 0. 001乃至1 : 0. 8のモル比で表されることを特徴とする請求の範囲4 8、4 9、5 3及び5 4のうちのいずれか1つに記載の酸窒化物蛍光体。

7 4. (追加) Lの窒化物 (Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素である。) と、Mの窒化物 (Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素である。) と、Mの酸化物と、Rの酸化物 (Rは、希土類元素である。) とを含む原料を混合する第1の工程と、

第1の工程により得られる混合物を焼成する第2の工程と、
を有する酸窒化物蛍光体の製造方法。

7 5. (追加) 前記第II族元素は、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれるBaを必須とする少なくとも1種以上であり、

前記第IV族元素は、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれるSiを必須とする少なくとも1種以上であり、

前記希土類元素は、Euを必須とする少なくとも1種以上であり、

前記Rの酸化物原料は、前記Lの窒化物原料に対して、モル比で、前記Lの窒化物原料：前記Rの酸化物原料=1:0.005乃至1:0.15の範囲内に設定されることを特徴とする請求の範囲74記載の酸窒化物蛍光体の製造方法。

76. (追加) 前記Rの酸化物に代えて、若しくは、前記Rの酸化物とともに、Rの窒化物が原料として用いられることを特徴とする請求の範囲74に記載の酸窒化物蛍光体の製造方法。

77. (追加) 前記第1の工程において、さらにQ (Qは、B、Al、Ga、Inからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第III族元素である。) の化合物を混合することを特徴とする請求の範囲74に記載の酸窒化物蛍光体の製造方法。

78. (追加) 前記第1の工程において、前記Lの窒化物、前記Mの窒化物、前記Mの酸化物のモル比は、0.5<Lの窒化物<1.5、0.25<Mの窒化物<1.75、2.25<Mの酸化物<3.75の範囲内に設定されることを特徴とする請求の範囲74に記載の酸窒化物蛍光体の製造方法。

79. (追加) 前記Lの窒化物からなる原料の少なくとも一部は、Rの酸化物及びRの窒化物の少なくともいずれか一方により置換されることを特徴とする請求の範囲74に記載の酸窒化物蛍光体の製造方法。

80. (追加) 請求の範囲74に記載の酸窒化物蛍光体の製造方法により製造される酸窒化物蛍光体。

81. (追加) 励起光源と、該励起光源からの光の少なくとも一部を波長変換する蛍光体とを有する発光装置であって、

前記蛍光体は、青緑色から黄赤色系領域に発光ピーク波長があり、かつ斜方晶系の結晶構造を有する酸窒化物蛍光体が含有されていることを特徴とする発光装置。

82. (追加) 紫外から可視光の短波長領域に発光波長を有する励起光源と、該励起光源からの光の少なくとも一部を波長変換する発光装置であって、

前記蛍光体は、青緑色から緑色系領域に発光ピーク波長を有するBaを必須とする酸窒化物蛍光体が含有されていることを特徴とする発光装置。

83. (追加) 前記酸窒化物蛍光体は、請求の範囲48~73及び請求の範囲

8 0 のうちのいずれか 1 つに記載の酸窒化物蛍光体である請求の範囲 8 1 又は 8 2 記載の発光装置。

8 4 . (追加) 前記励起光源は、紫外から可視光の短波長側領域に少なくとも 1 以上の発光ピーク波長があることを特徴とする請求の範囲 8 1 又は 8 2 に記載の発光装置。

8 5 . (追加) 前記励起光源は、発光素子であることを特徴とする請求の範囲 8 1 又は 8 2 に記載の発光装置。

8 6 . (追加) 前記発光素子の発光層は、In を含む窒化物半導体を有することを特徴とする請求の範囲 8 5 に記載の発光装置。

8 7 . (追加) 前記蛍光体として、前記酸窒化物蛍光体と共に用いられる第 2 の蛍光体が含有されており、

該第 2 の蛍光体は、前記励起光源からの光、及び、前記酸窒化物蛍光体からの光、の少なくとも一部を波長変換し、可視光領域に発光ピーク波長のある発光スペクトルを有していることを特徴とする請求の範囲 8 1 又は 8 2 に記載の発光装置。

8 8 . (追加) 前記第 2 の蛍光体は、青色から赤色の間に少なくとも 1 以上の発光ピーク波長のある発光スペクトルを有していることを特徴とする請求の範囲 8 7 に記載の発光装置。

8 9 . (追加) 前記発光装置は、前記励起光源からの光の一部、前記酸窒化物蛍光体からの光、前記第 2 の蛍光体からの光のうち少なくとも 2 以上の光が混合されて放出されることを特徴とする請求の範囲 8 1 、 8 2 及び 8 7 のうちのいずれか 1 つに記載の発光装置。

9 0 . (追加) 前記発光装置は、前記励起光源の有する発光ピーク波長から、前記酸窒化物蛍光体の有する発光ピーク波長若しくは第 2 の蛍光体の有する発光ピーク波長までの、中間の発光色を有することを特徴とする請求の範囲 8 1 、 8 2 及び 8 7 のうちのいずれか 1 つに記載の発光装置。

9 1 . (追加) 前記中間の発光色は、白色系の発光色であることを特徴とする請求の範囲 9 0 に記載の発光装置。

9 2 . (追加) 前記発光装置は、少なくとも、430～500 nm 、 500～

730 nmに1以上の発光ピーク波長がある発光スペクトルを有する請求の範囲
81、82及び87のうちのいずれか1つに記載の発光装置。

93. (追加) 請求の範囲48、49、53及び54のうちのいずれか1つに
記載の酸窒化物蛍光体を有してなる発光装置であって、

前記酸窒化物蛍光体がBaとSiとを含み、

前記発光装置は、360～485 nm、485～548 nm、548～730
nmに少なくとも1以上の発光ピーク波長がある発光スペクトルを有する発光装
置。

94. (追加) 請求の範囲48、49、53及び54のうちのいずれか1つに
記載の酸窒化物蛍光体を有してなる発光装置であって、

前記酸窒化物蛍光体がBaとSiとを含み、

前記発光装置は、360～485 nm、485～584 nmに1以上の発光ピ
ーク波長がある発光スペクトルを有する発光装置。

95. (追加) 請求の範囲48、49、53及び54のうちのいずれか1つに
記載の酸窒化物蛍光体を有してなる発光装置であって、

前記酸窒化物蛍光体がBaとSiとを含み、

前記発光装置は、平均演色評価数(Ra)が80以上であることを特徴とする
発光装置。

条約第19条(1)に基づく説明書

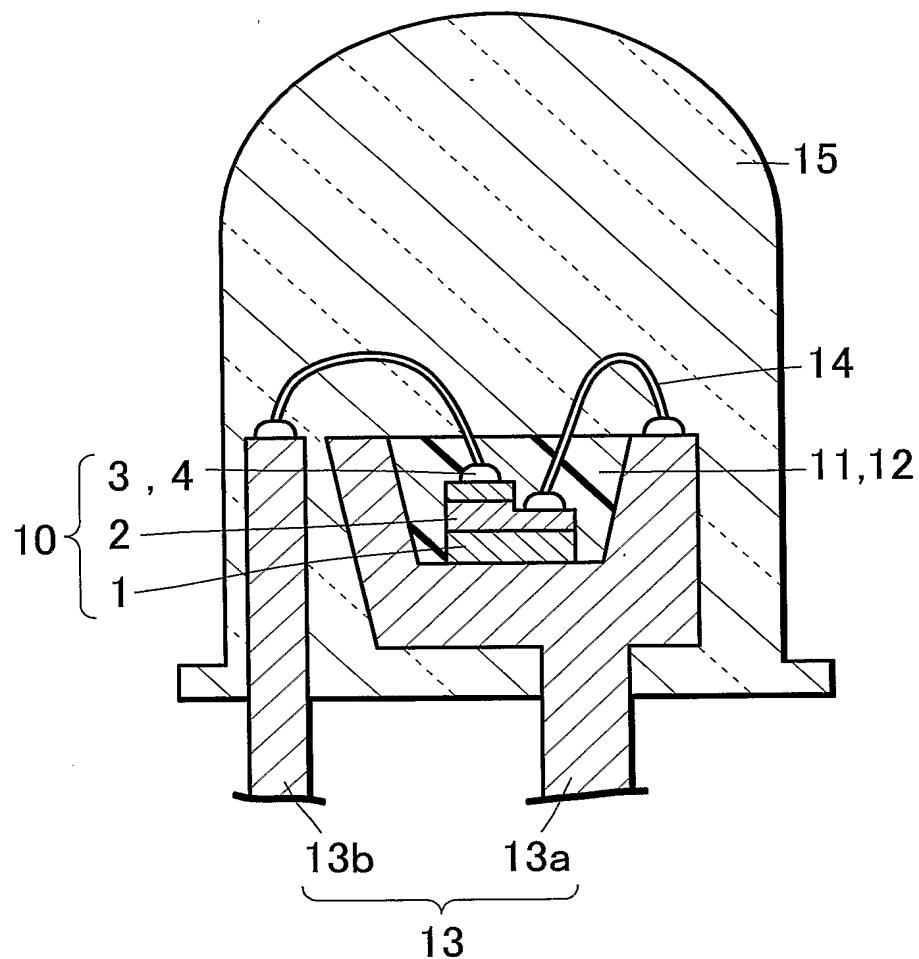
(1) 追加した請求の範囲48は、補正前の請求の範囲1において、結晶構造が斜方晶系であることを追加して、国際調査報告に列記された先行文献との差異を明確にしたものである。

(2) 追加した請求の範囲49は、補正前の請求の範囲1において、A1を実質的に含んでいないことを明示して、国際調査報告に列記された先行文献との差異を明確にしたものである。

(3) 追加した請求の範囲81は、補正前の請求の範囲33に対応するものであり、その補正前の請求の範囲33において結晶構造が斜方晶系であることを追加して、国際調査報告に列記された先行文献との差異を明確にしたものである。

(4) 追加した他の請求の範囲は、補正前の従属請求の範囲の番号を変更及び／又は引用する請求の範囲を見直したものである。

図 1



2/71

図 2 A

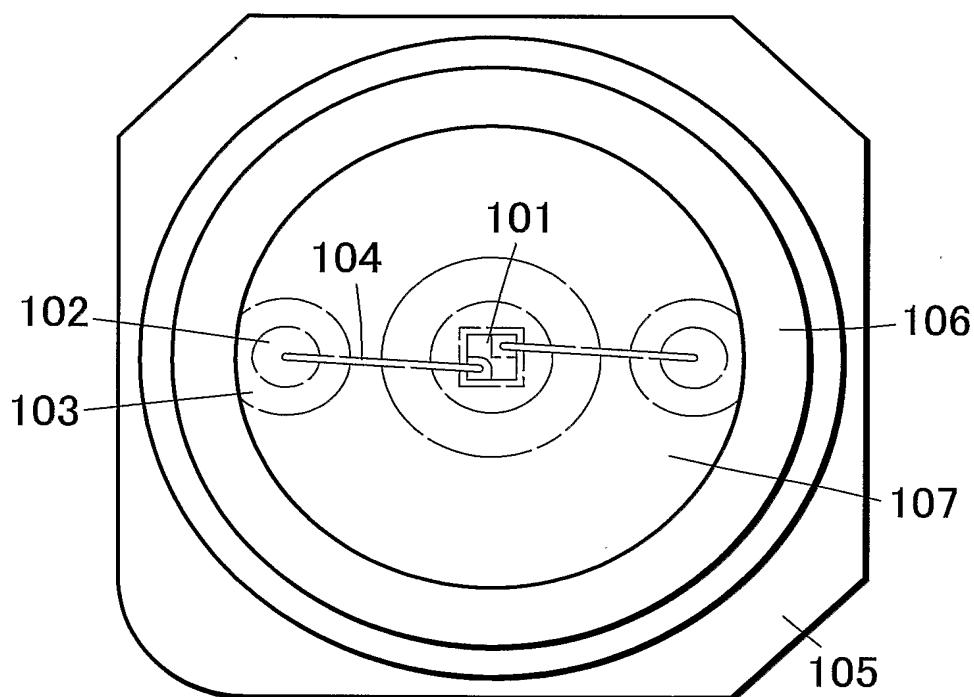


図 2 B

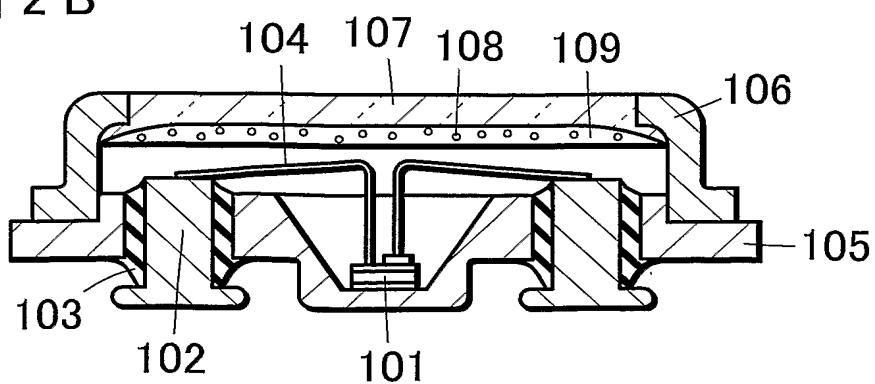
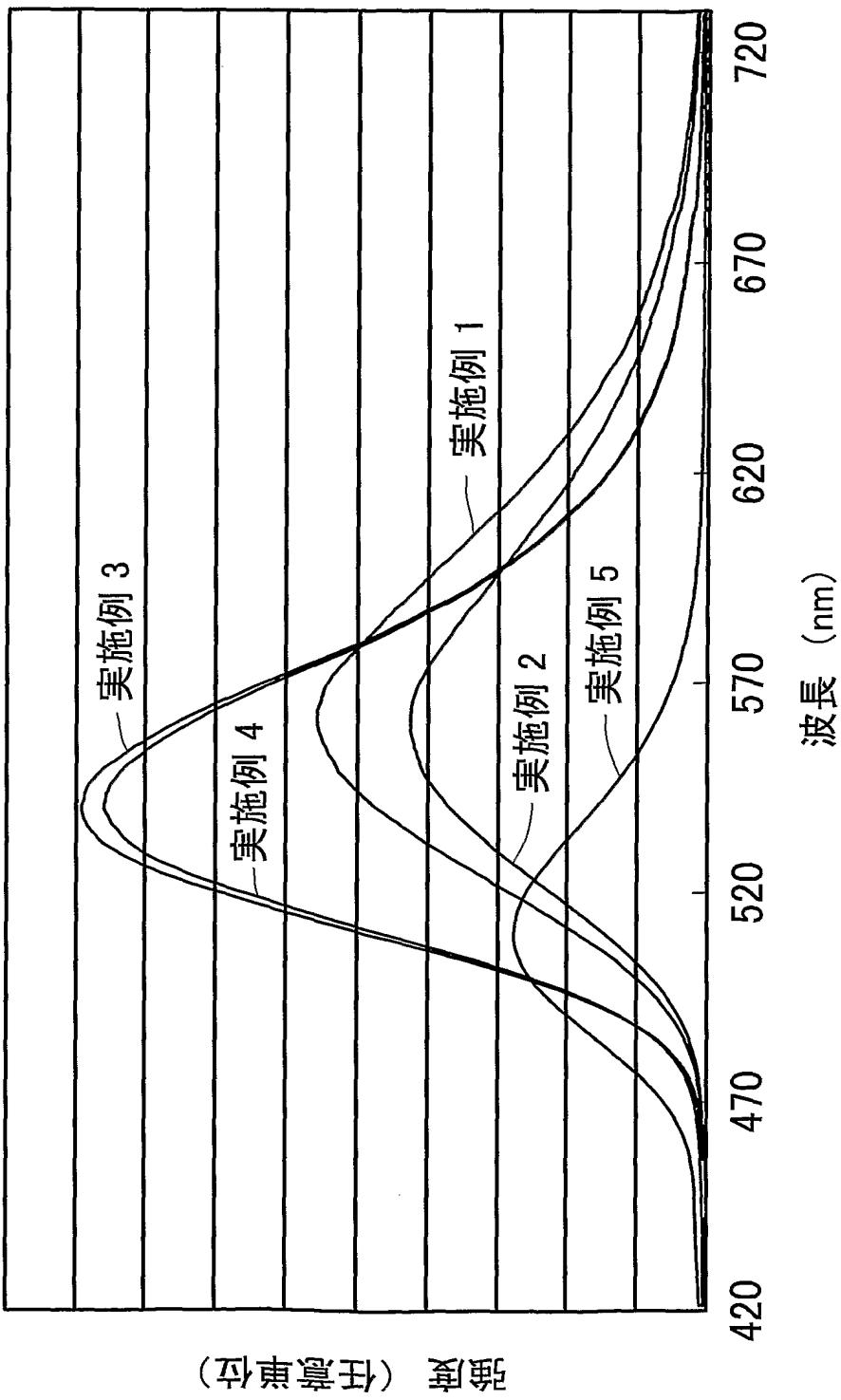


図 3 発光スペクトル（励起光400nm）
(母油樹脂) 比較



4/71

図4 発光スペクトル（励起光400nm）
(母液濃度) 比較

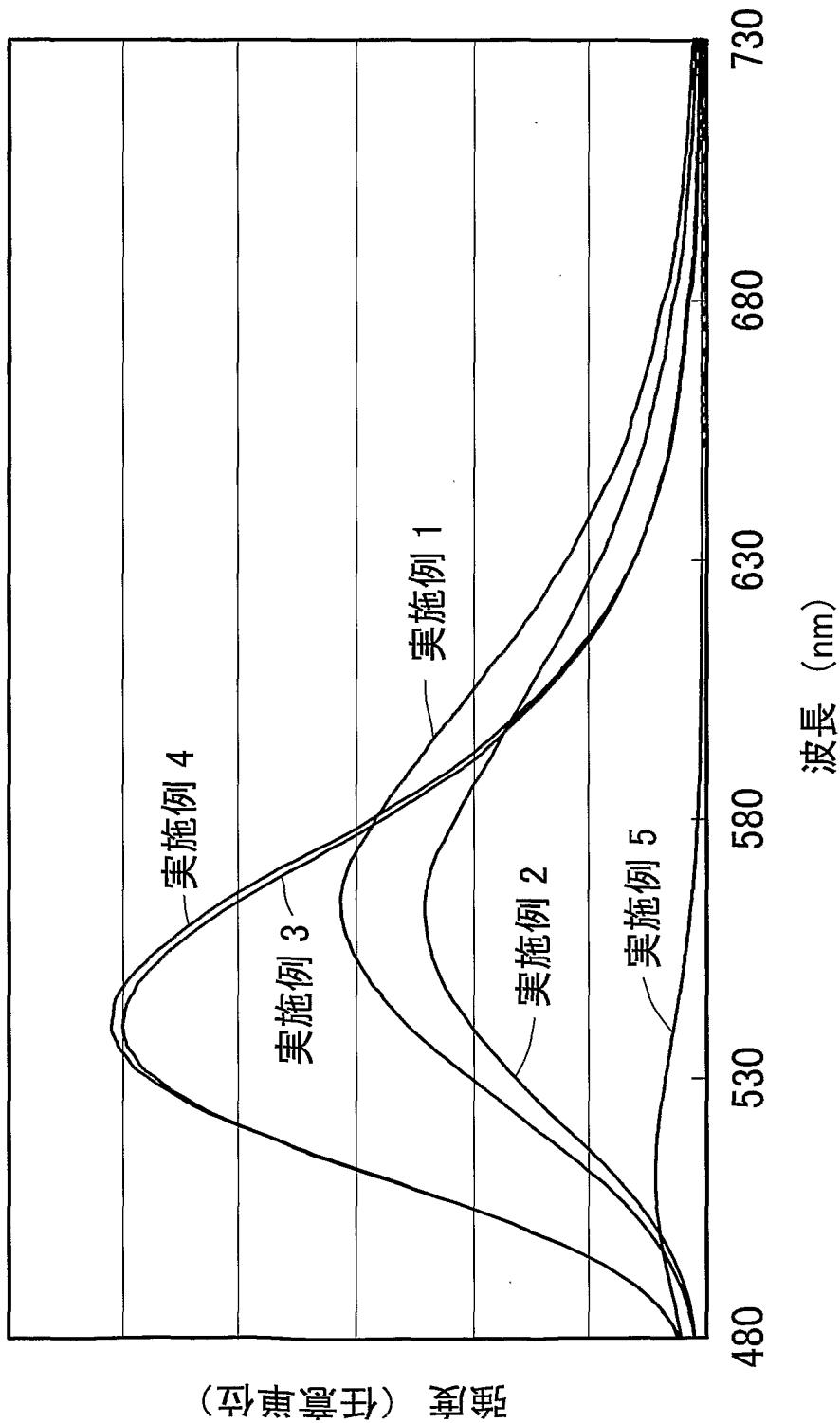
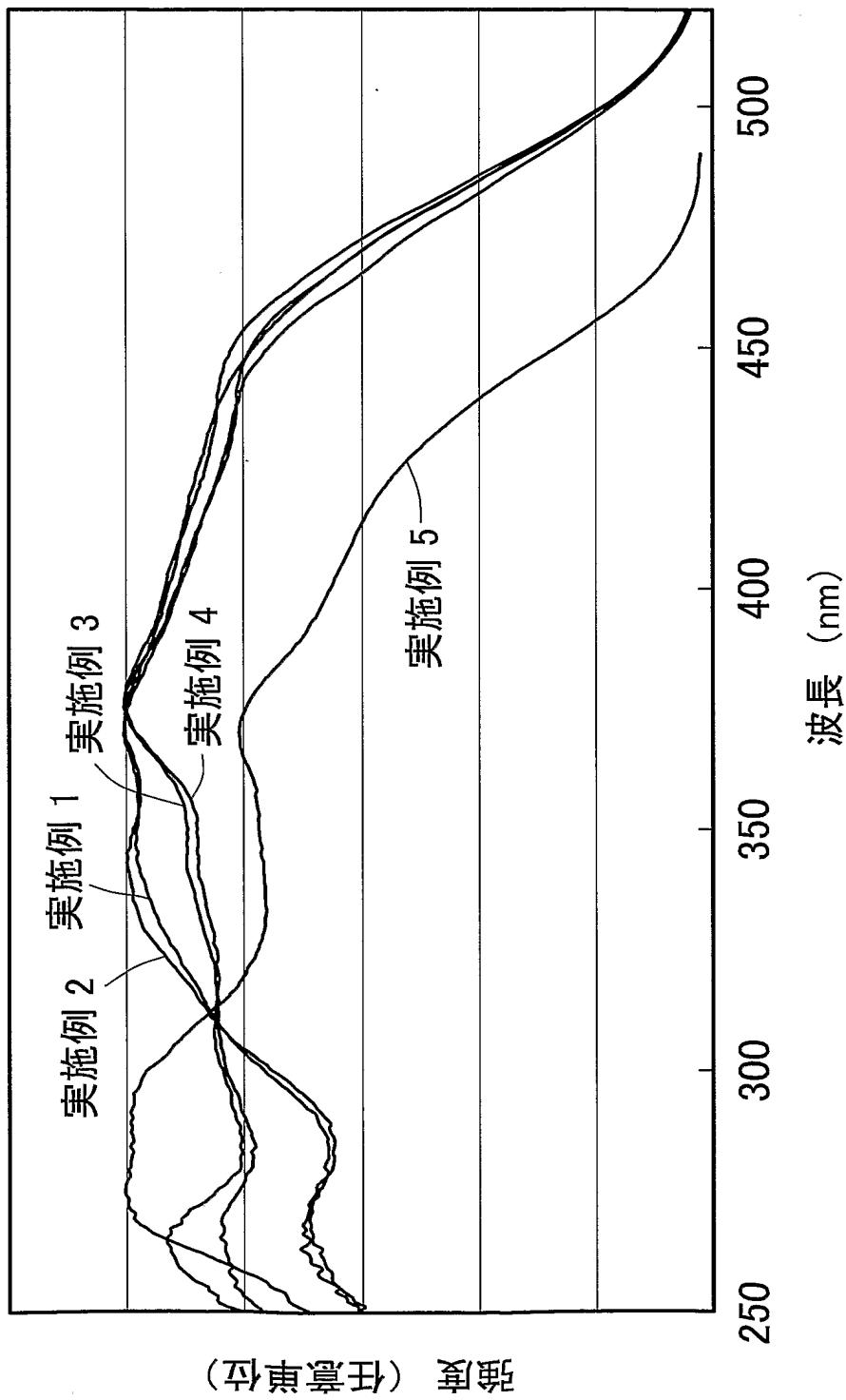
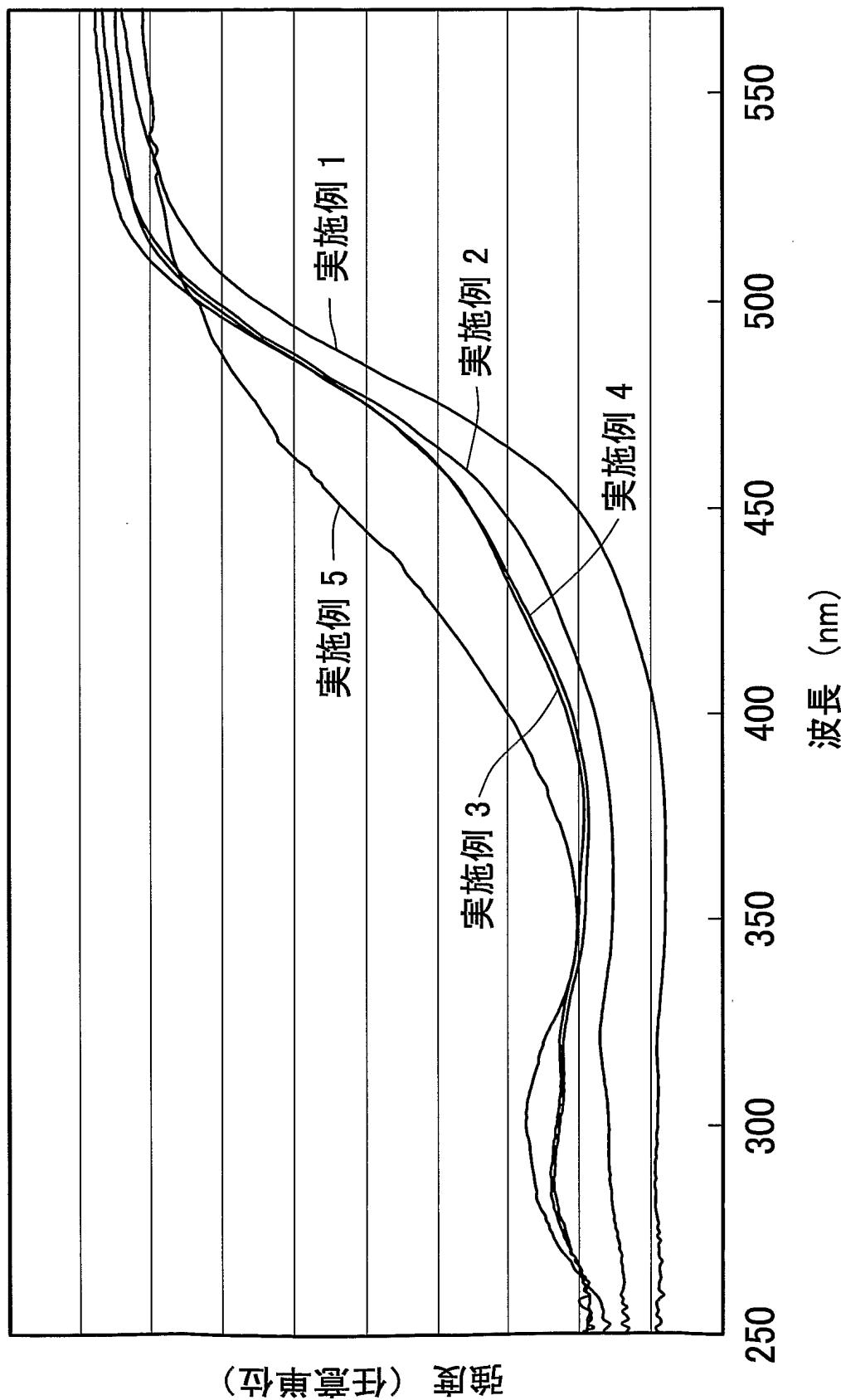


図 5 励起スペクトル
(母液濃度) 錫
実施例 1 実施例 2 実施例 3 実施例 4 実施例 5



6/71

図 6 反射スペクトル



7/71

図 7 A

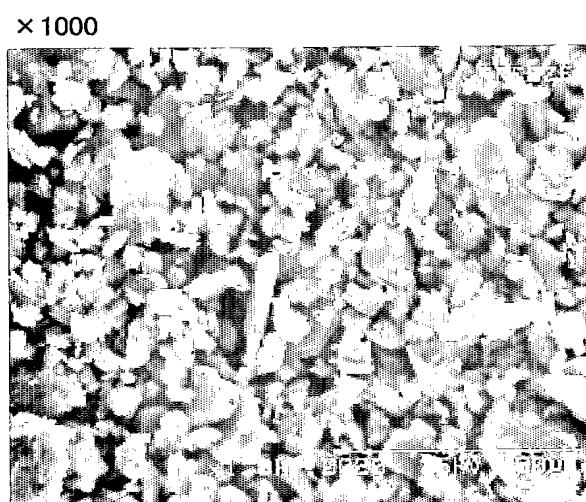
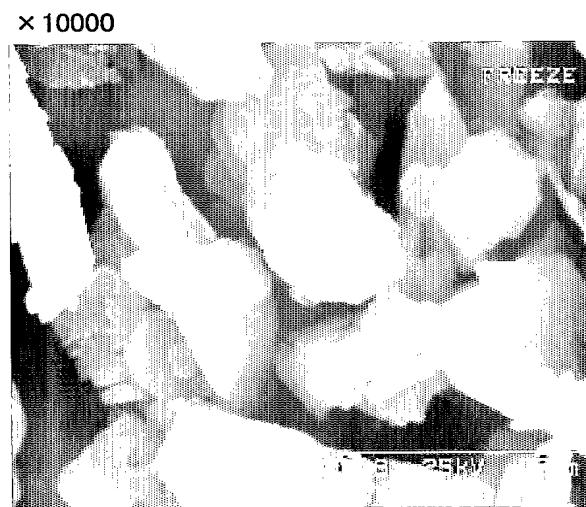
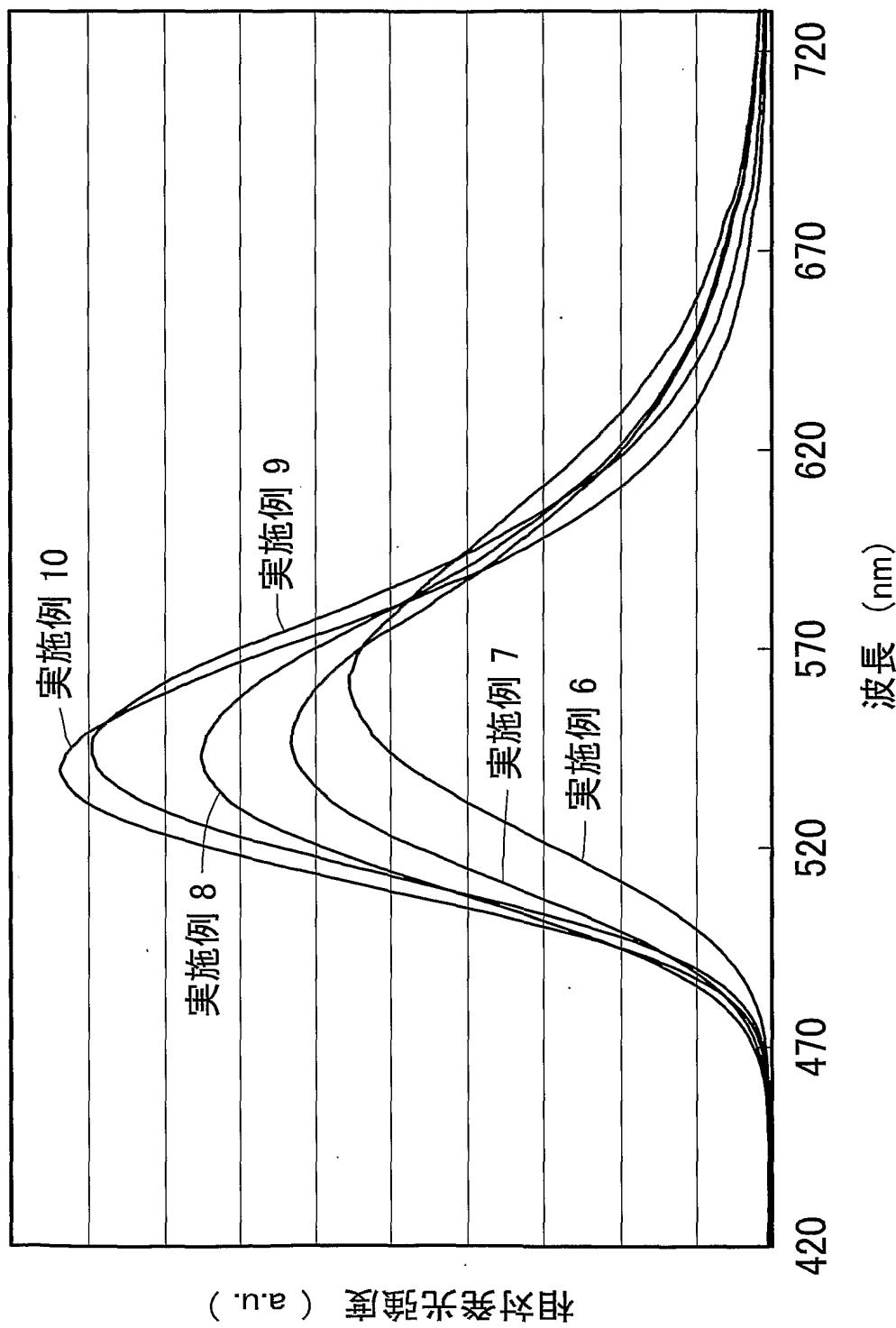


図 7 B



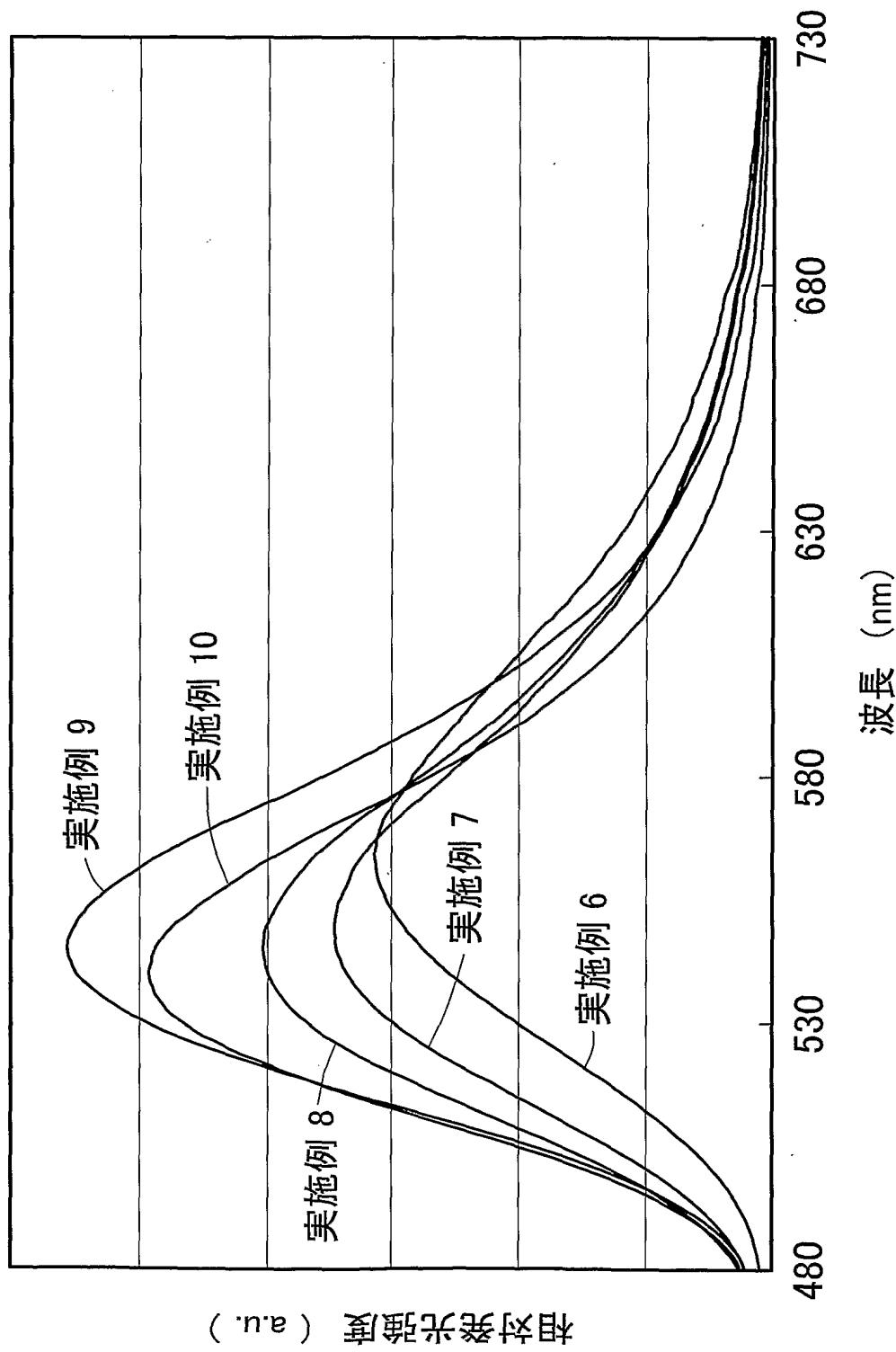
8/71

図 8



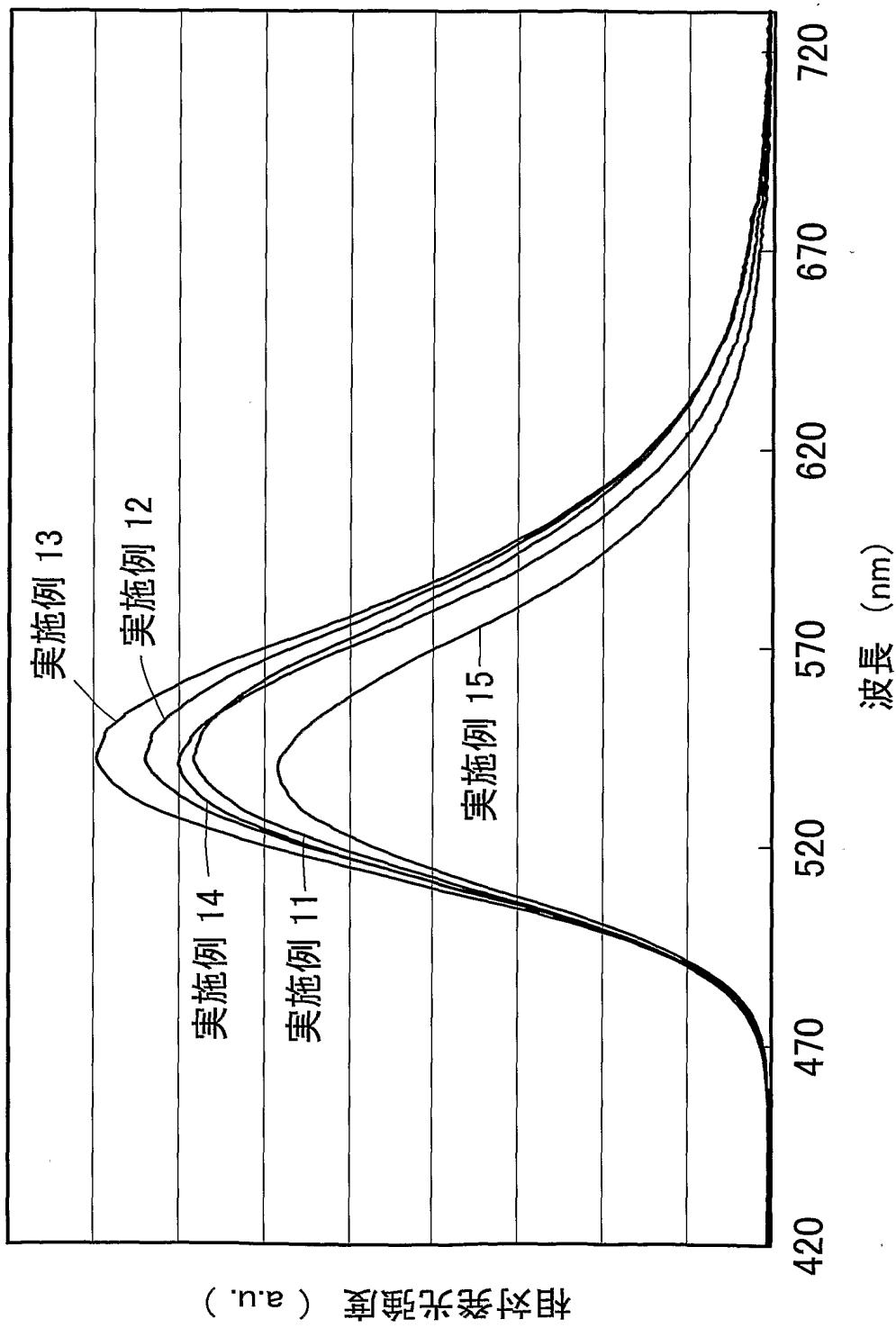
9/71

図 9



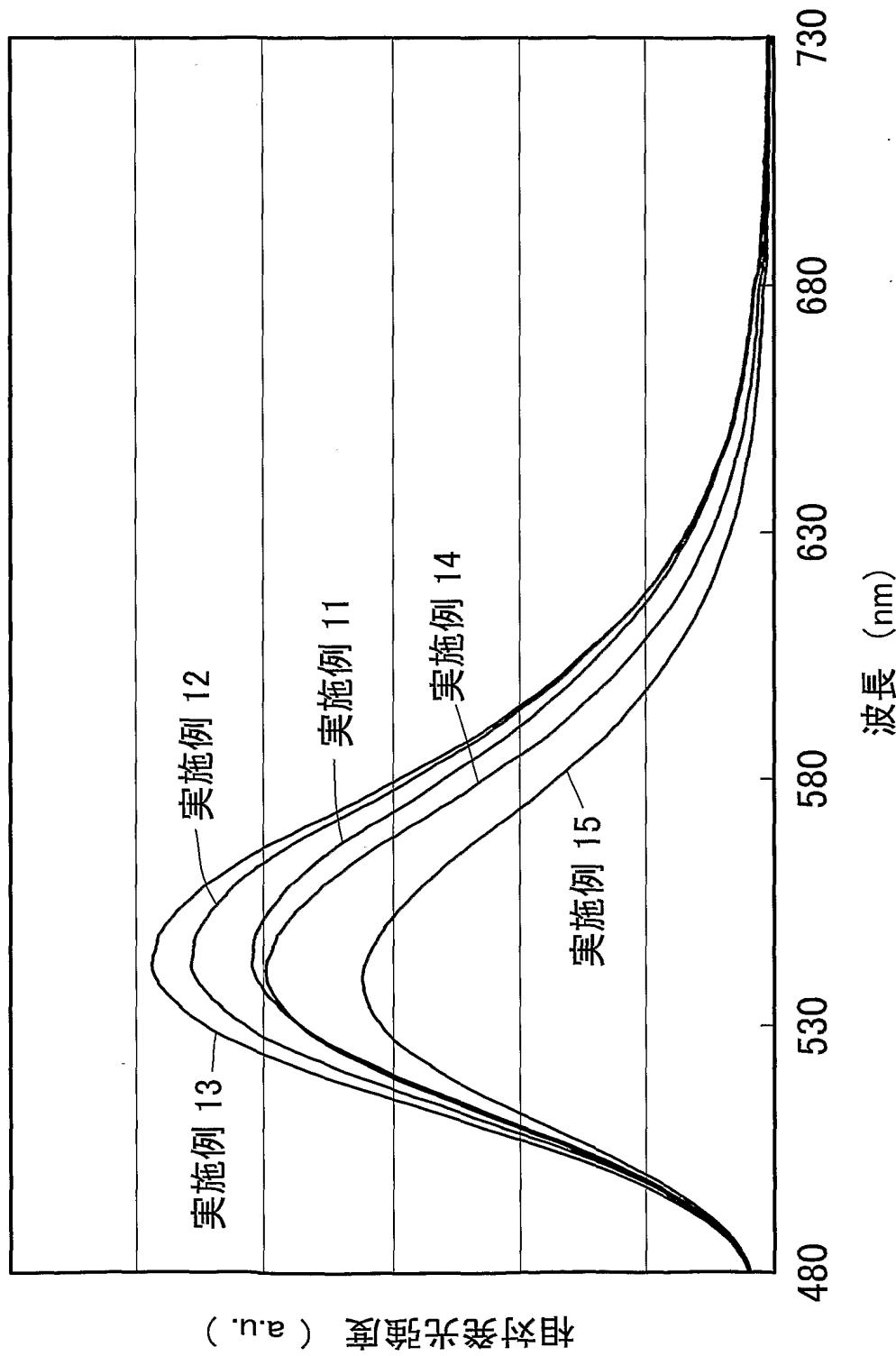
10/71

図 10



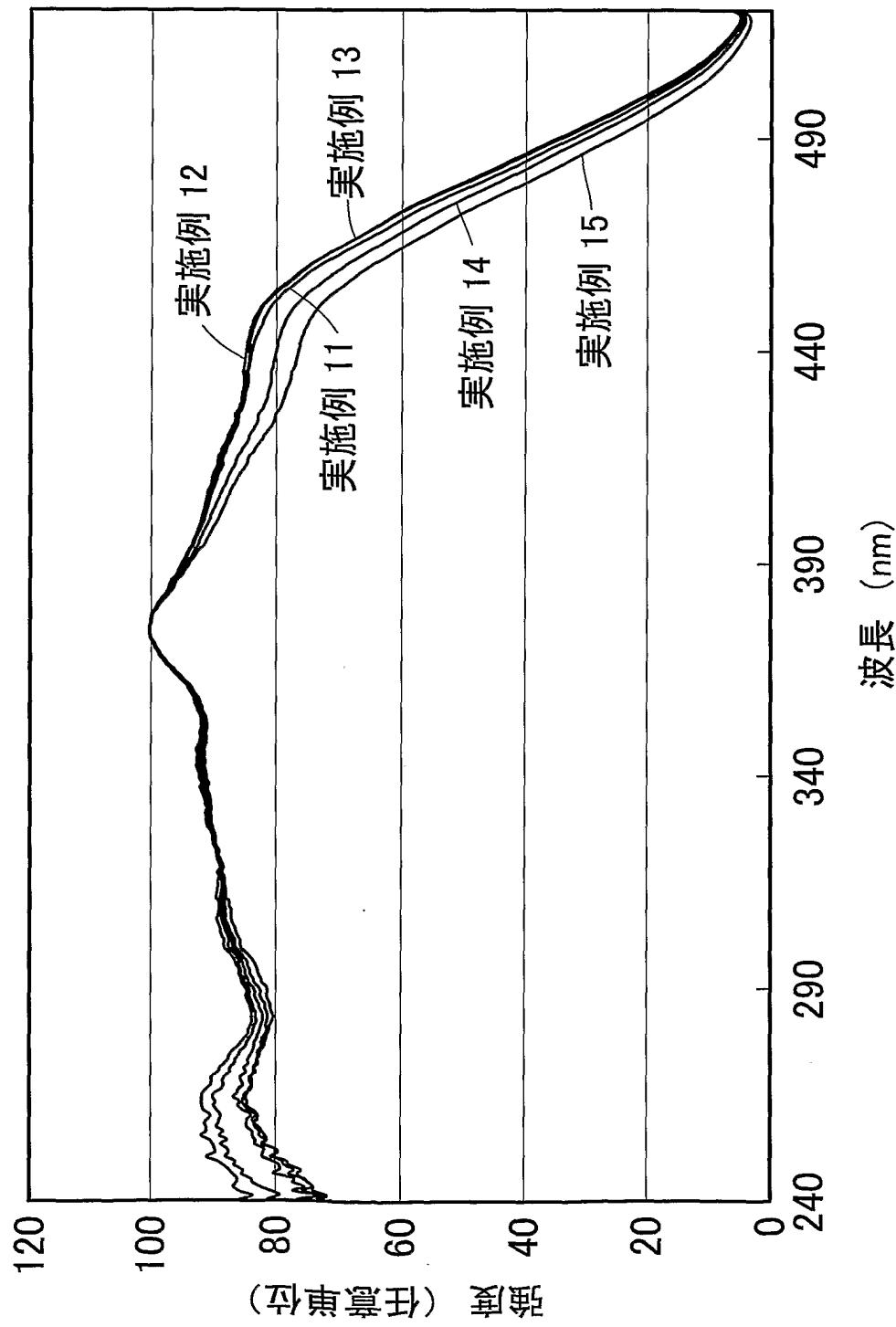
11/71

図 11



12/71

図 12



13/71

図 13

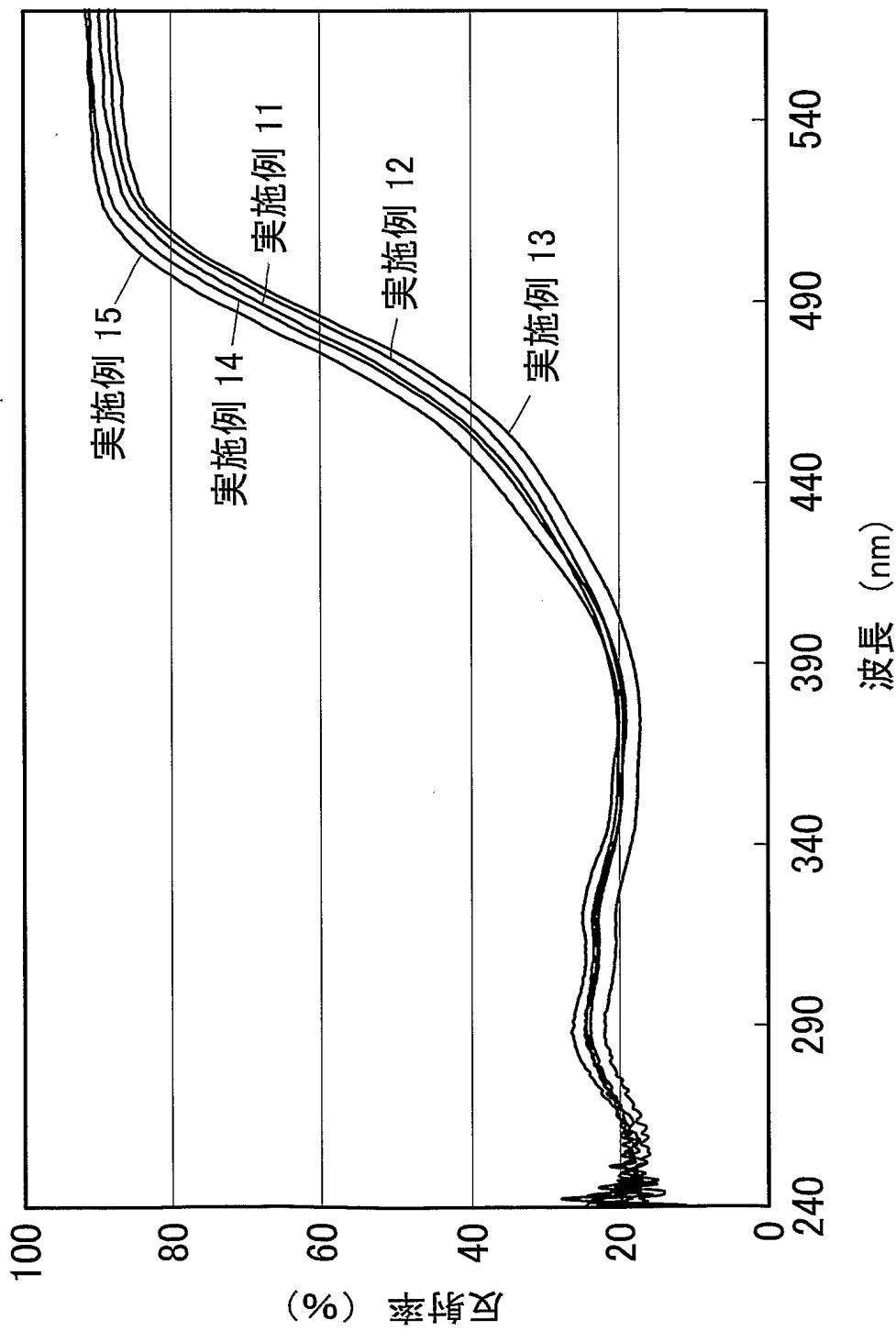
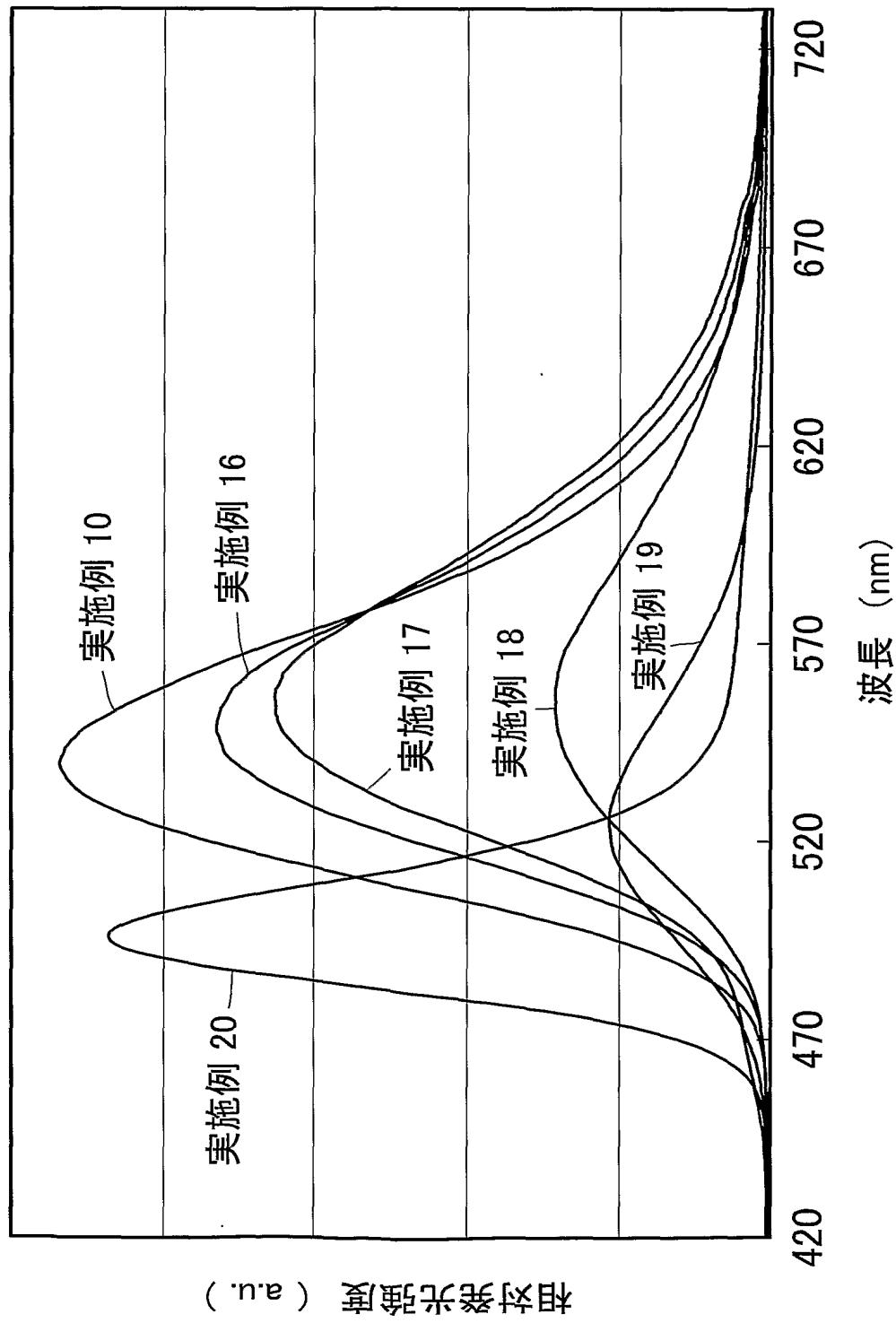
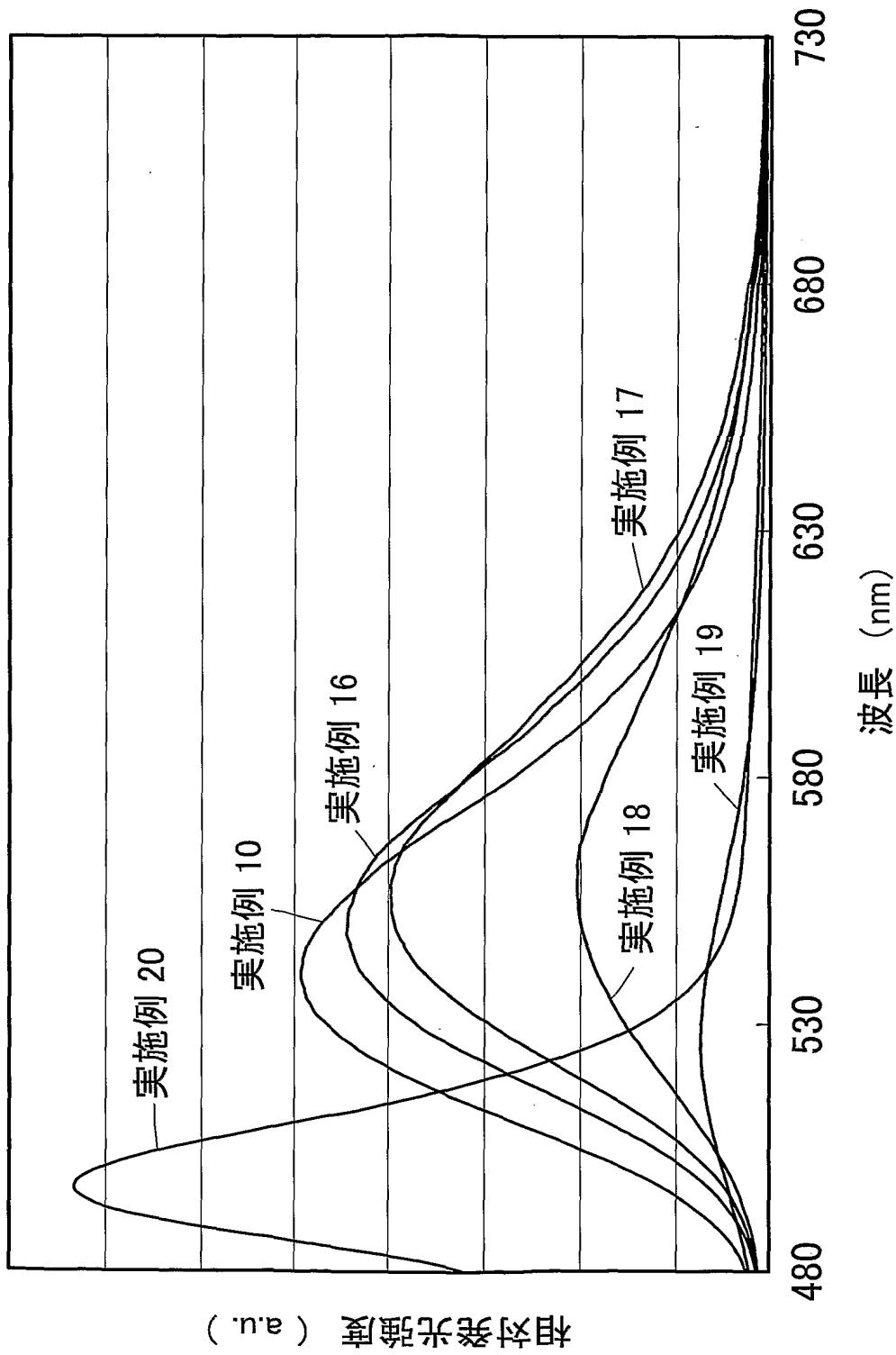


図 14



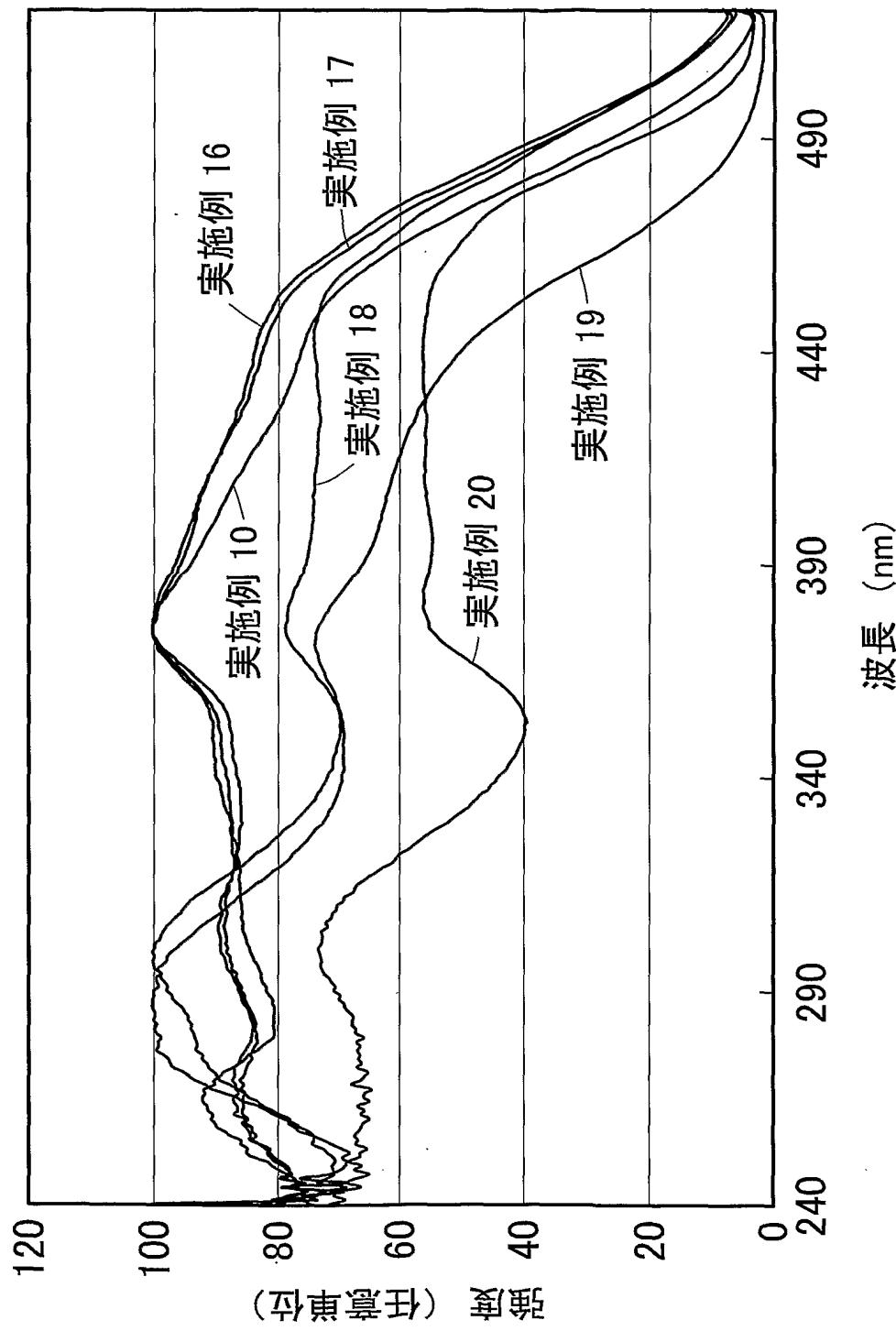
15/71

図 15



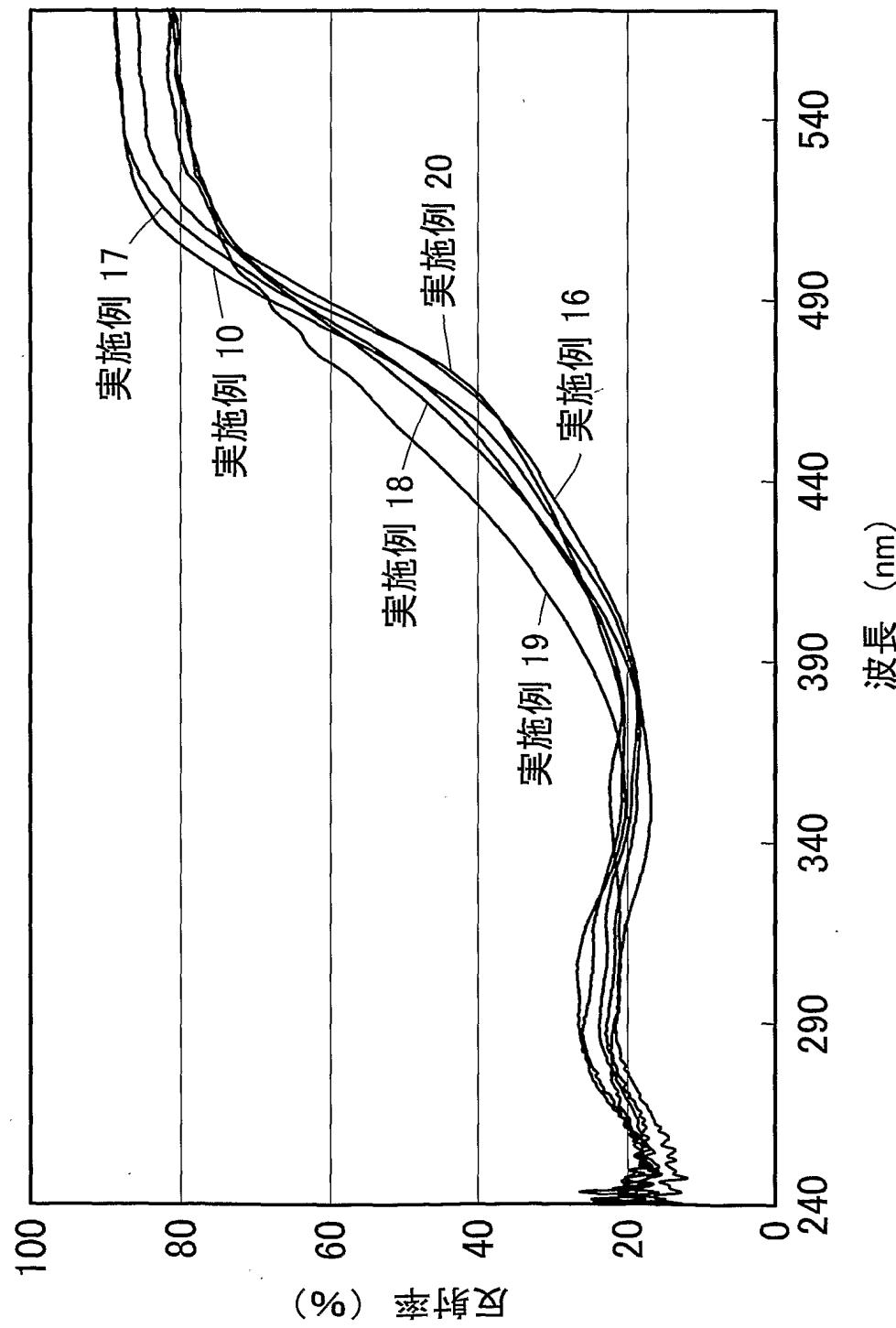
16/71

図 16



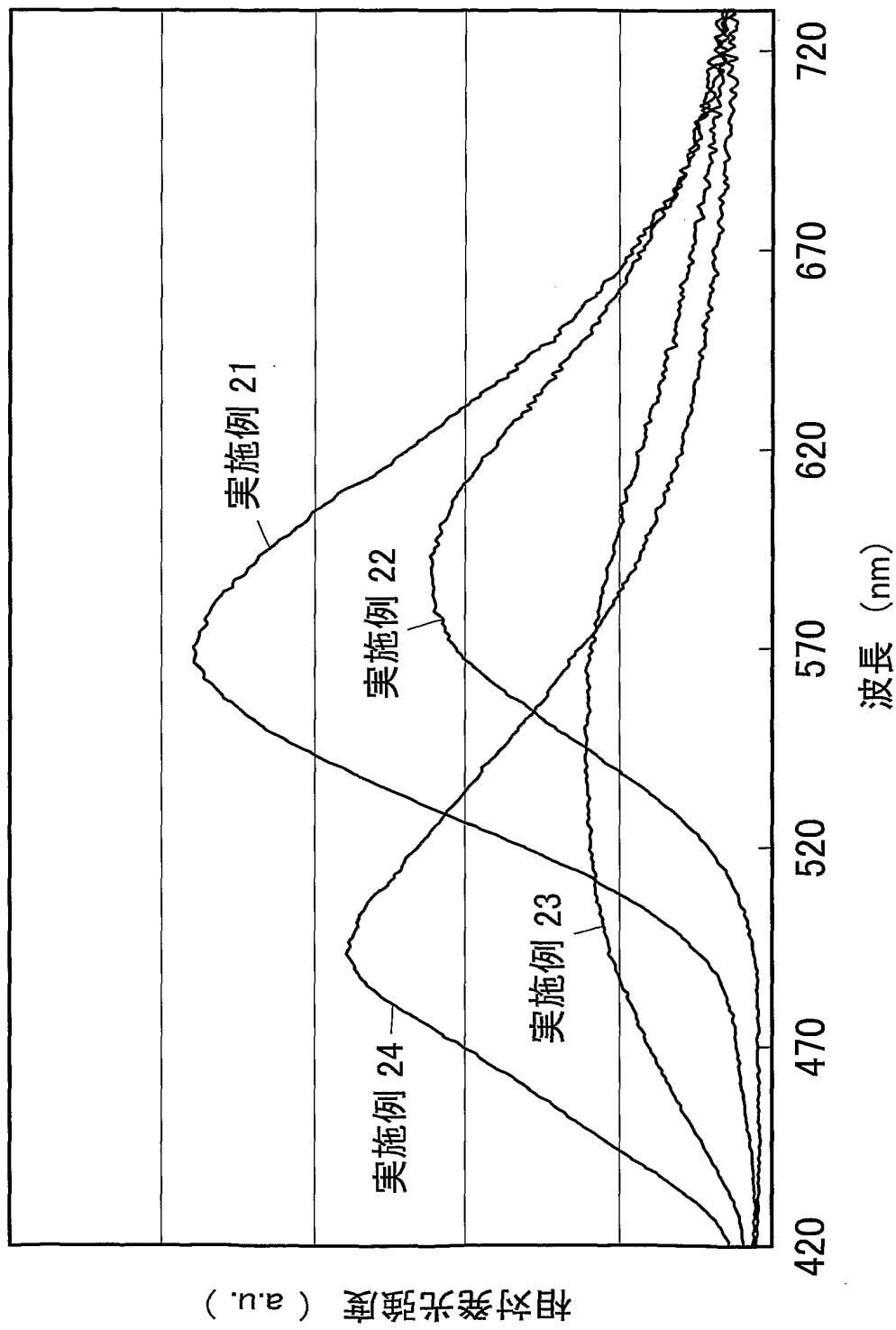
17/71

図 17



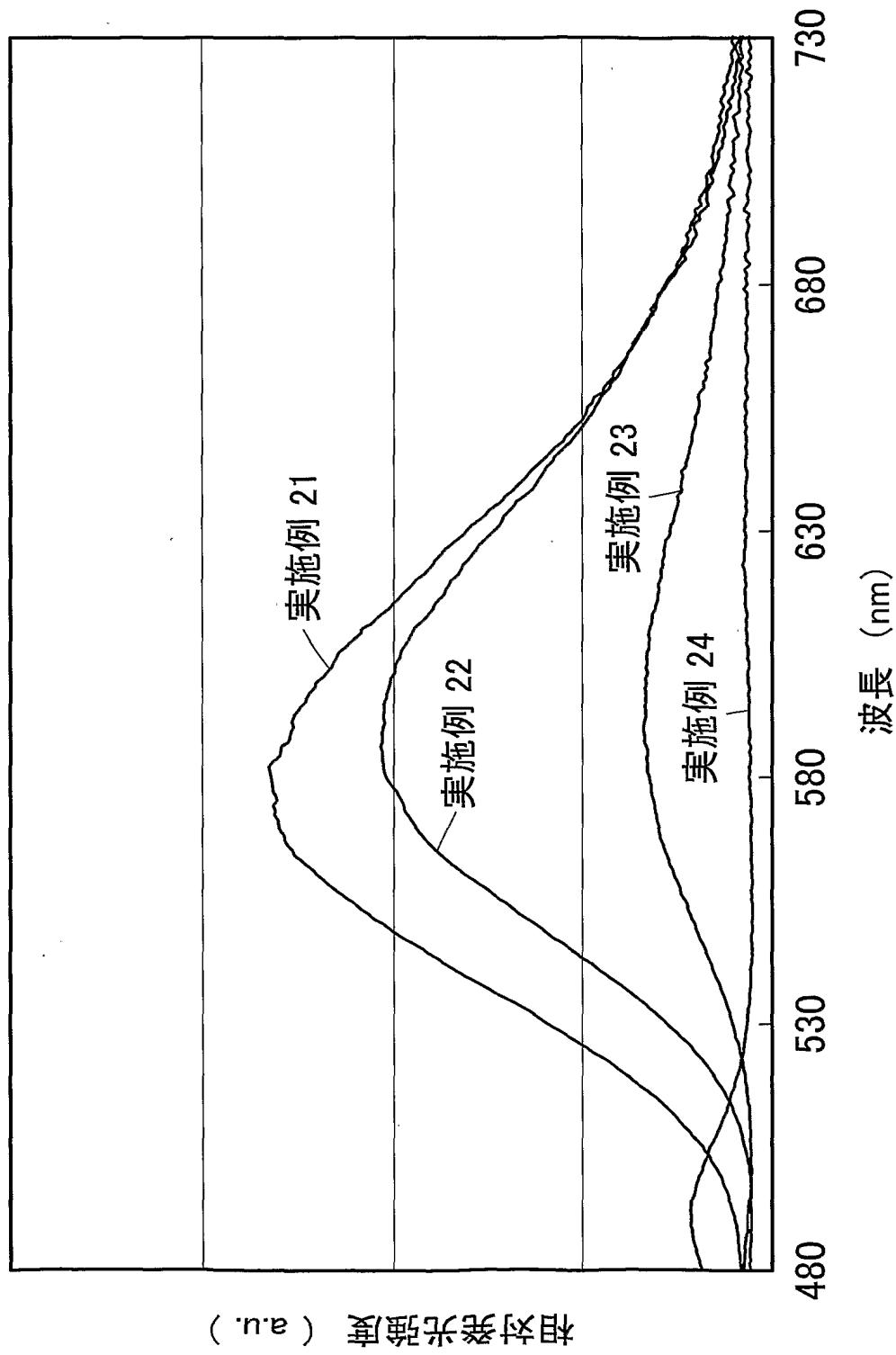
18/71

図 18



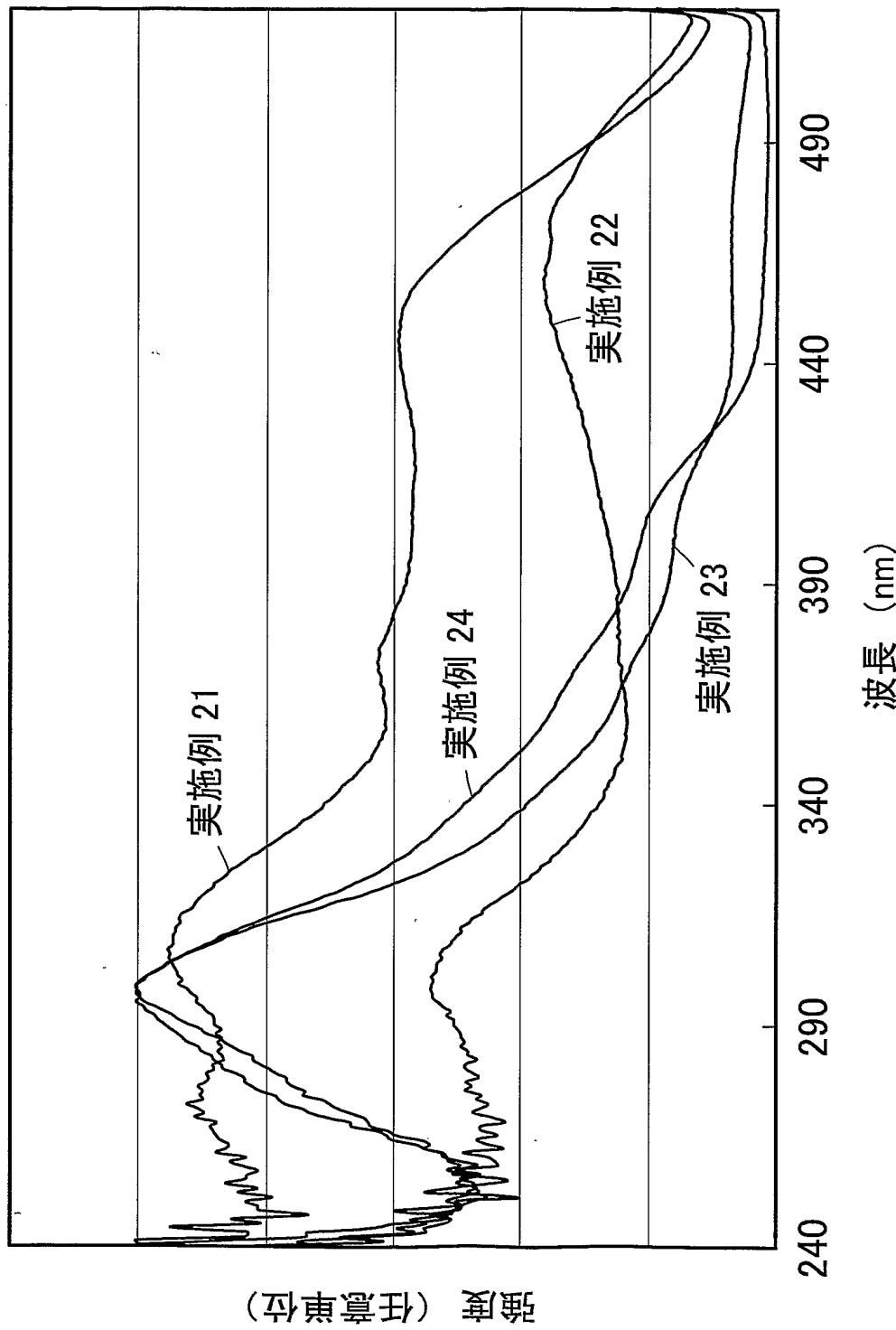
19/71

図 19



20/71

図 20



21/71

図 21

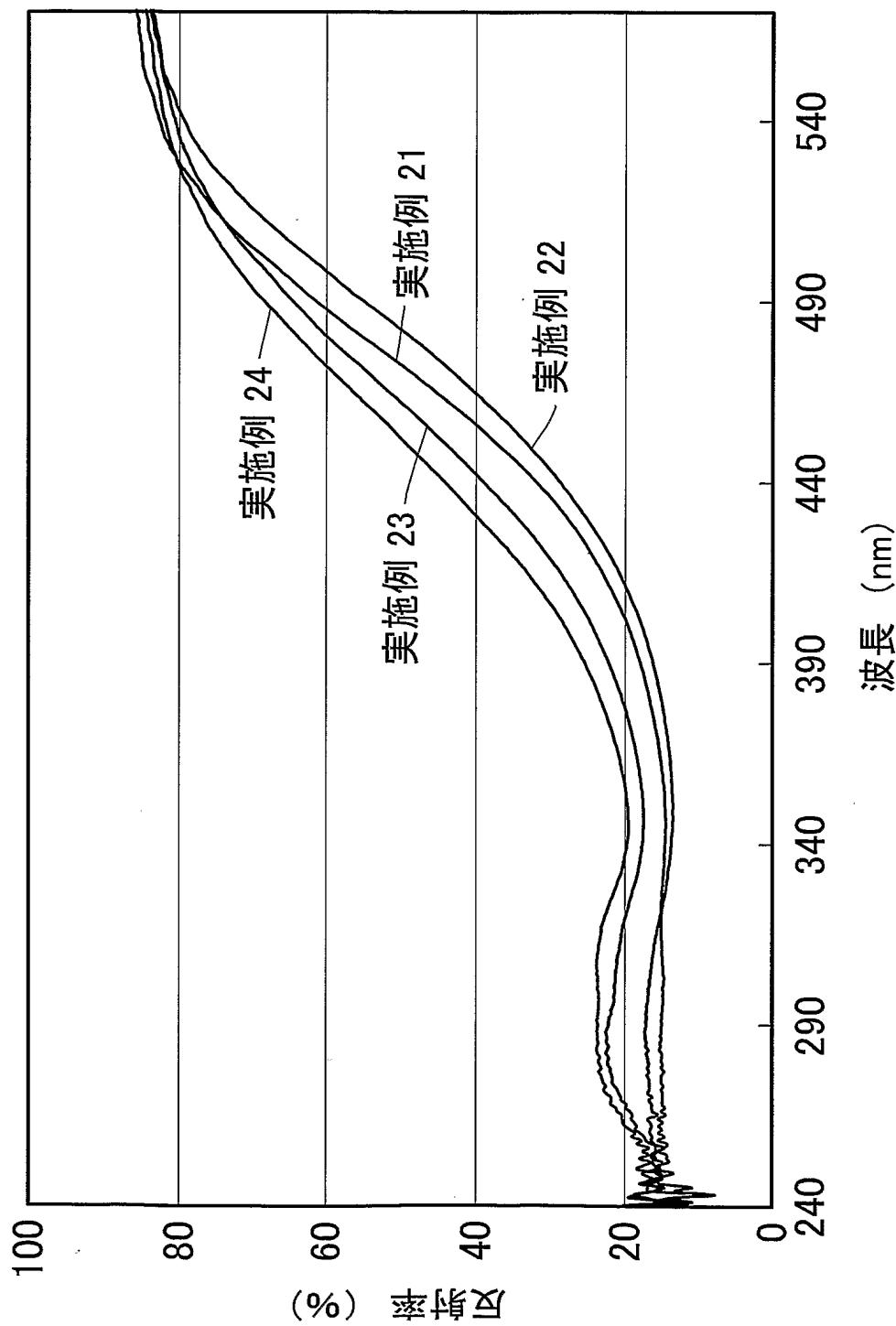
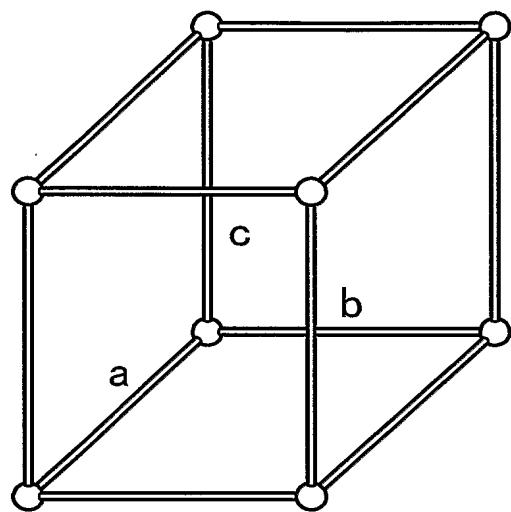
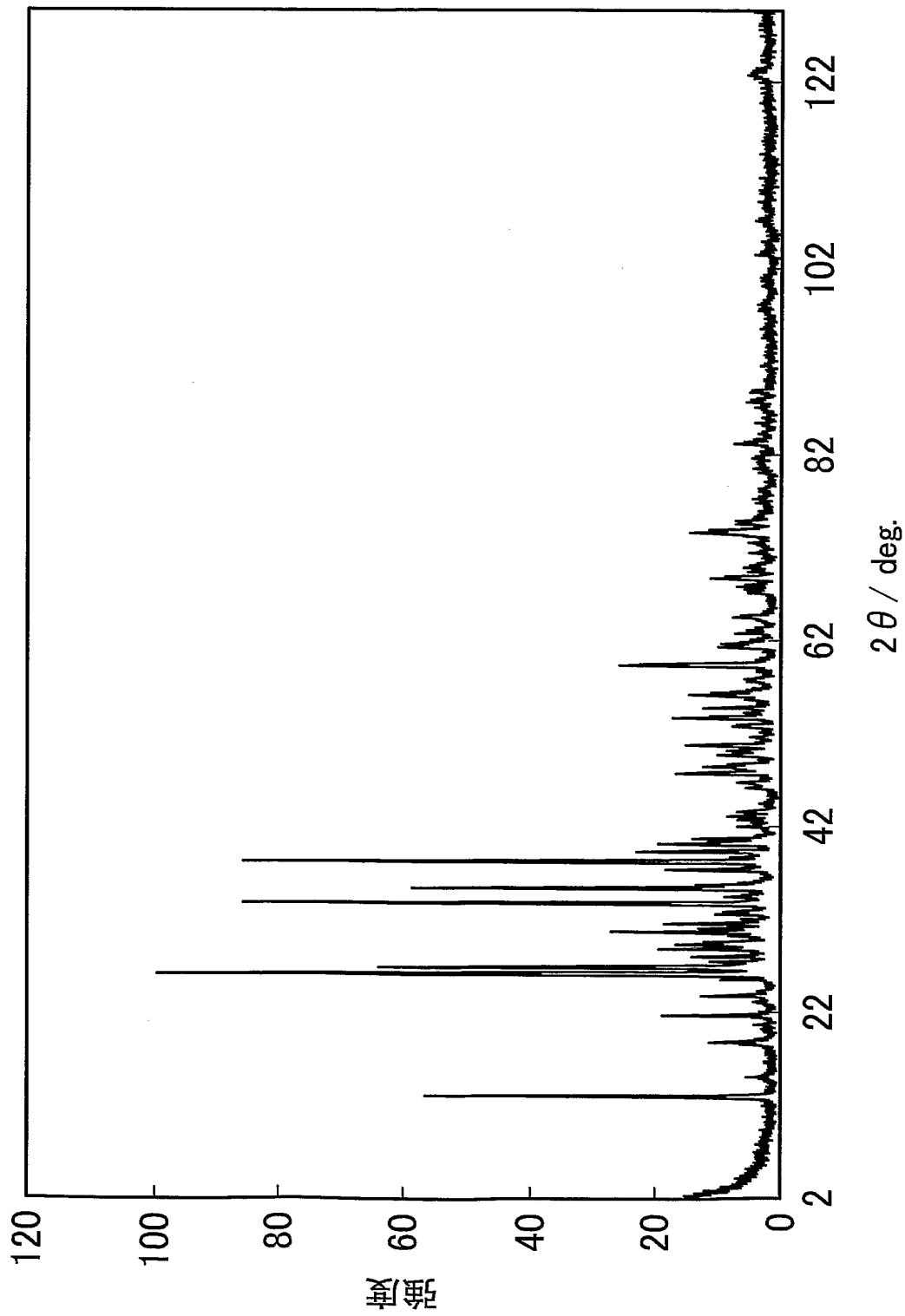


图 22



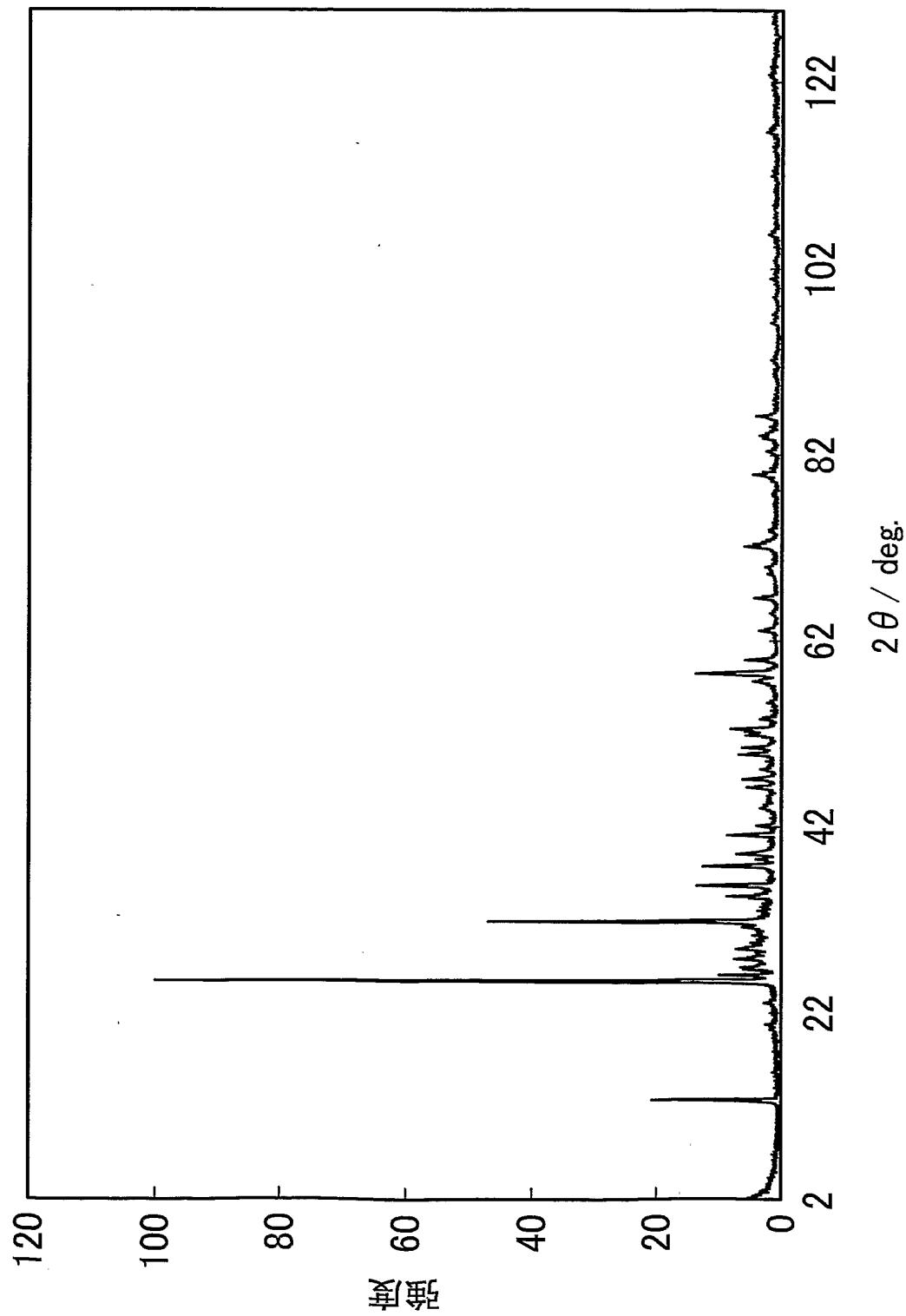
23/71

図 23



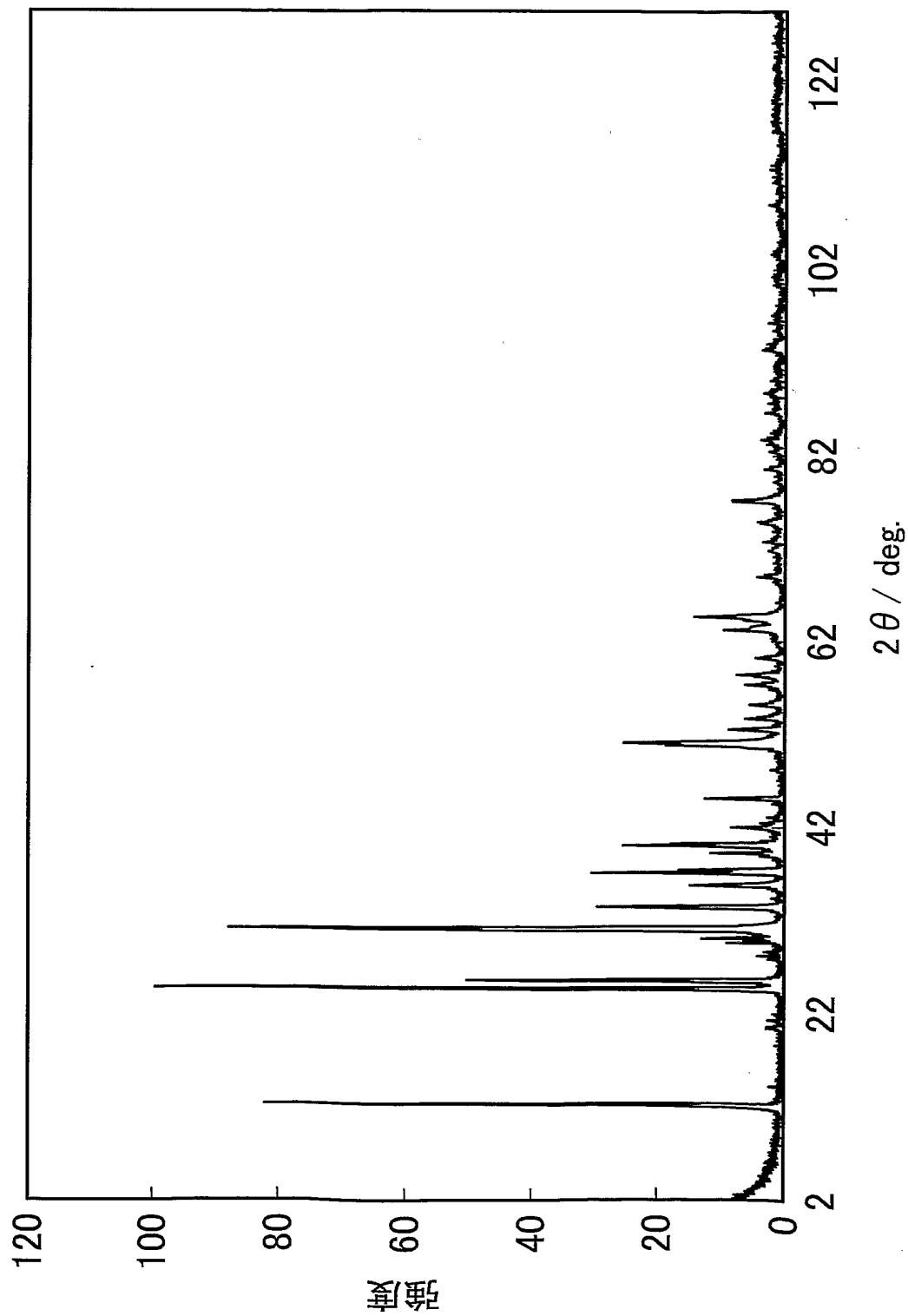
24/71

図 24



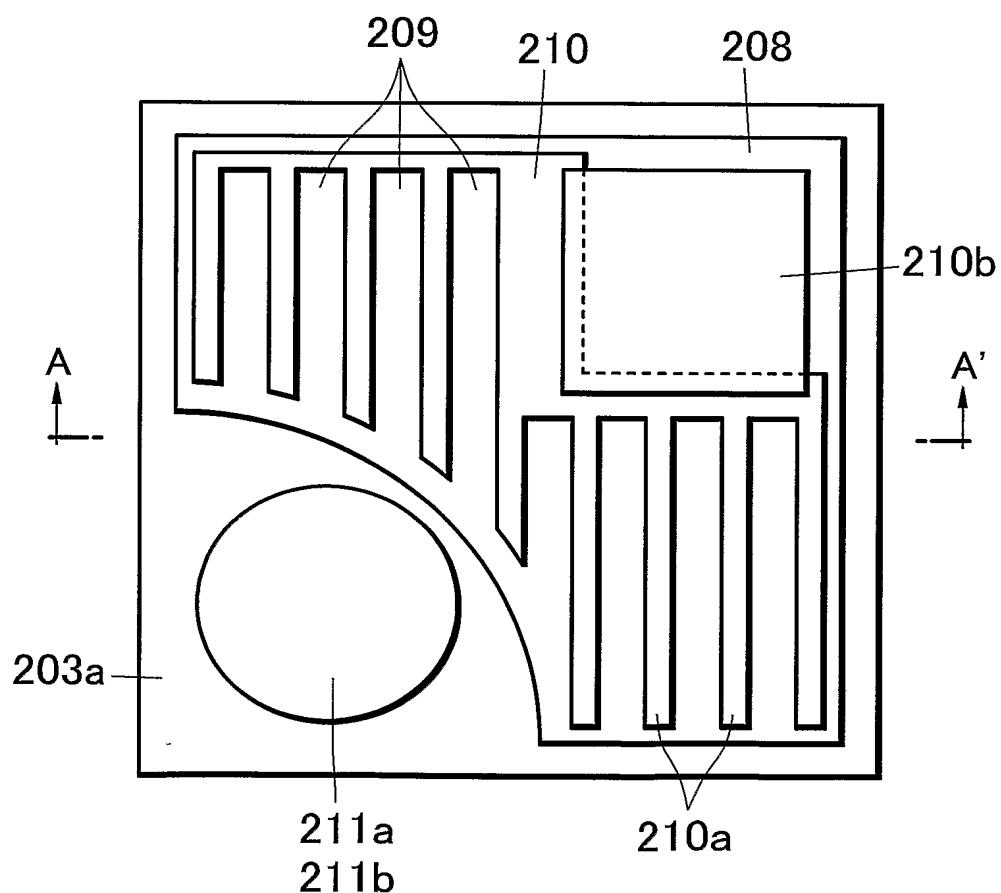
25/71

図 25



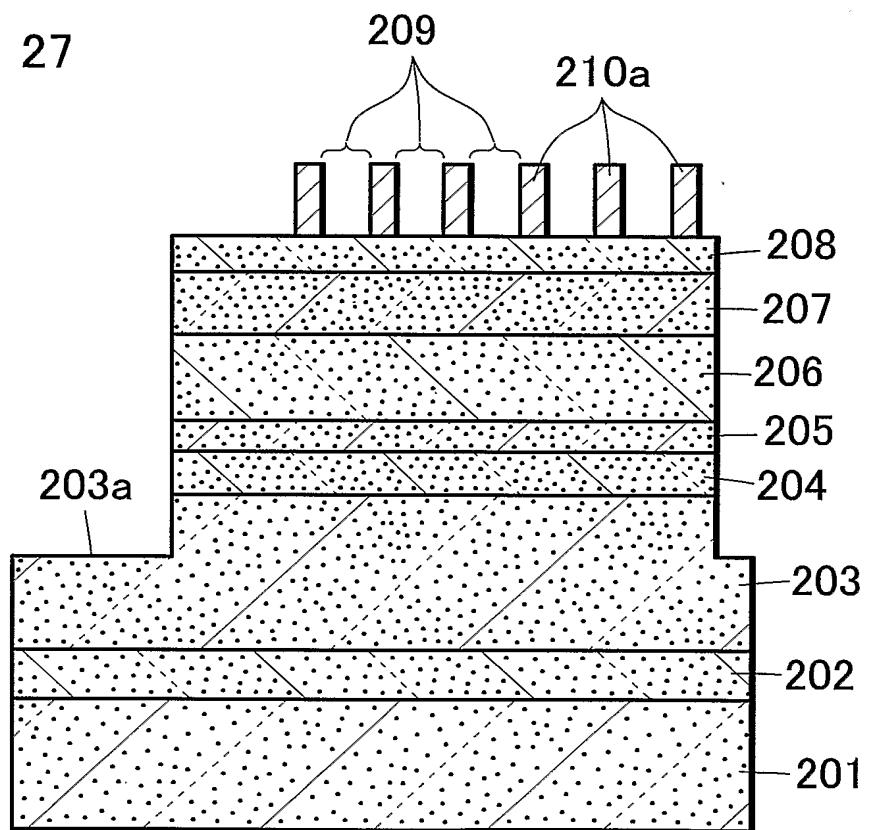
26/71

図 26



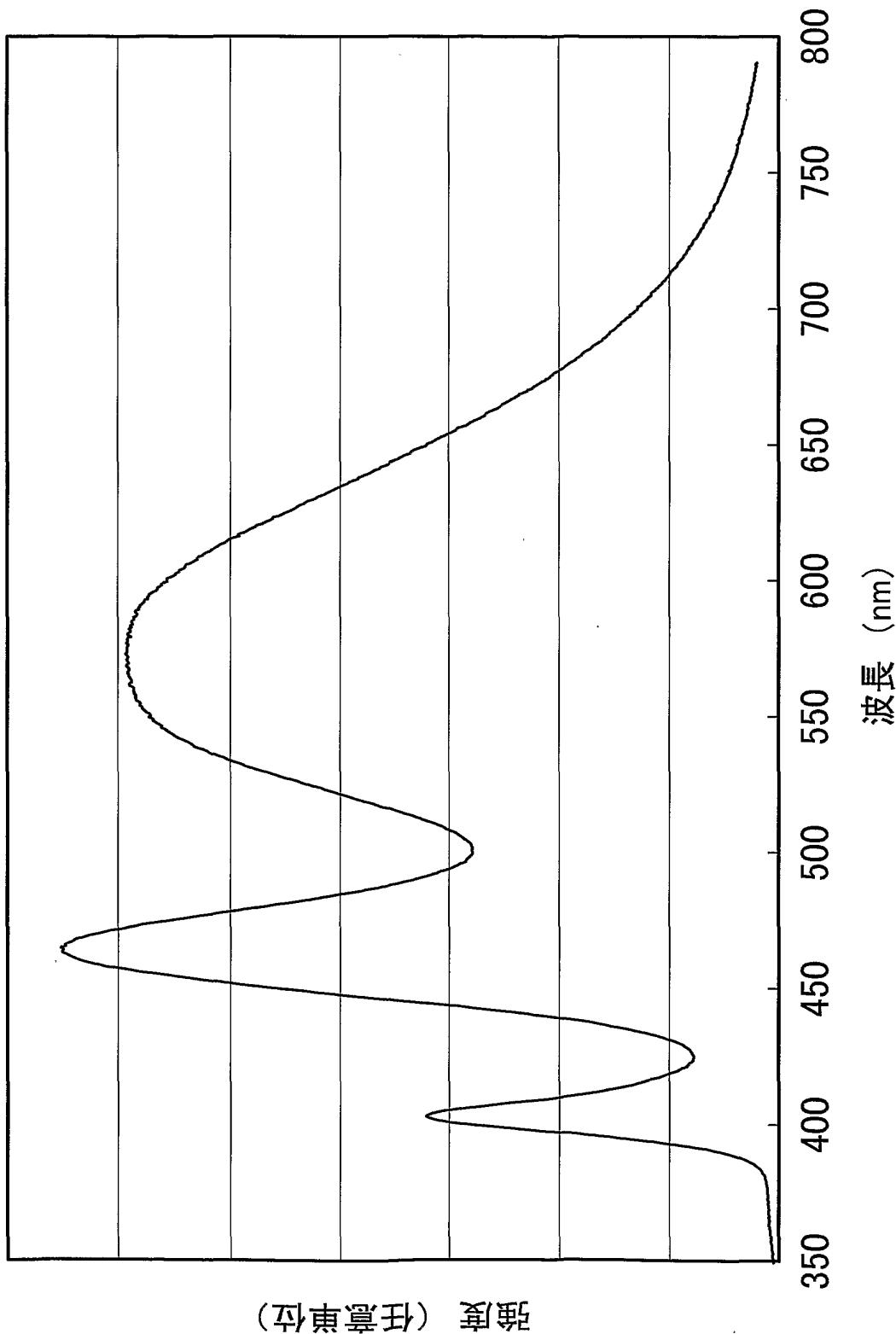
27/71

図 27



28/71

図 28



义 29

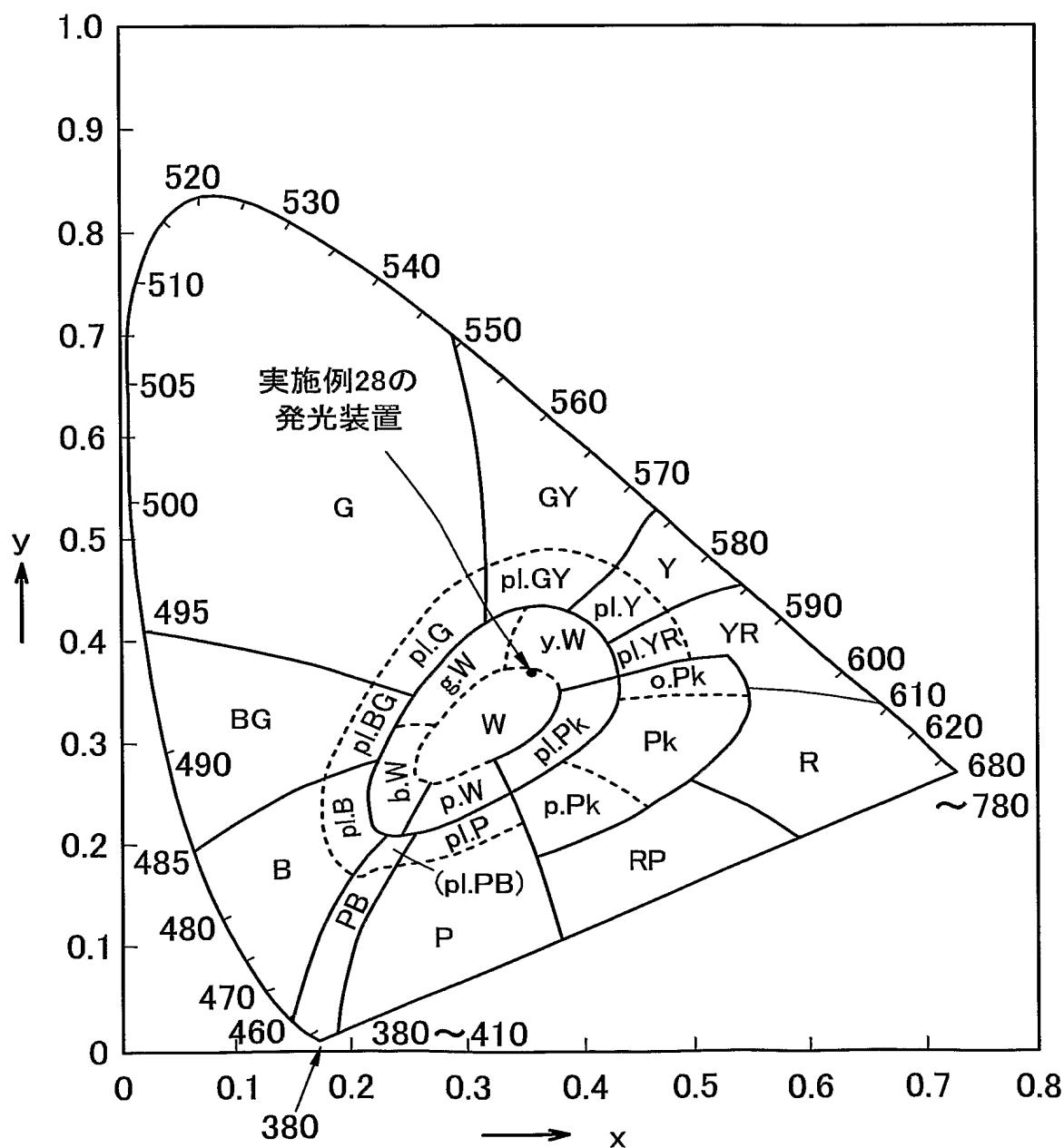


図 30

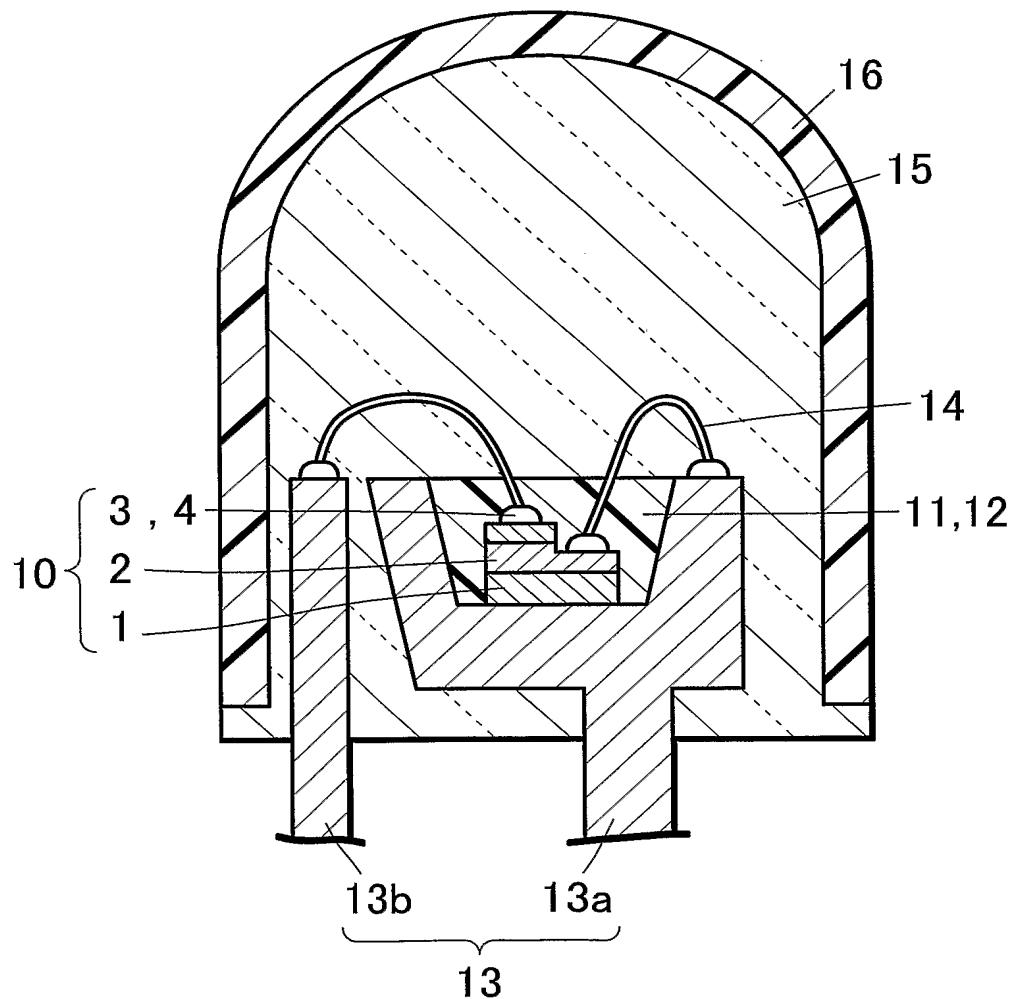
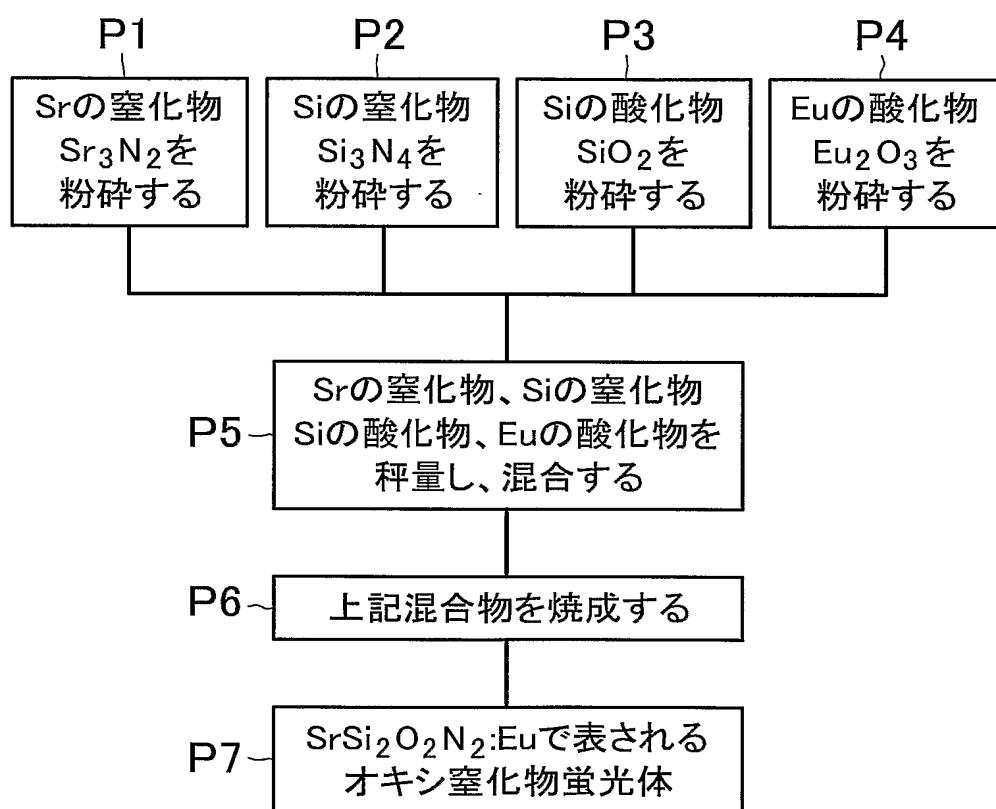
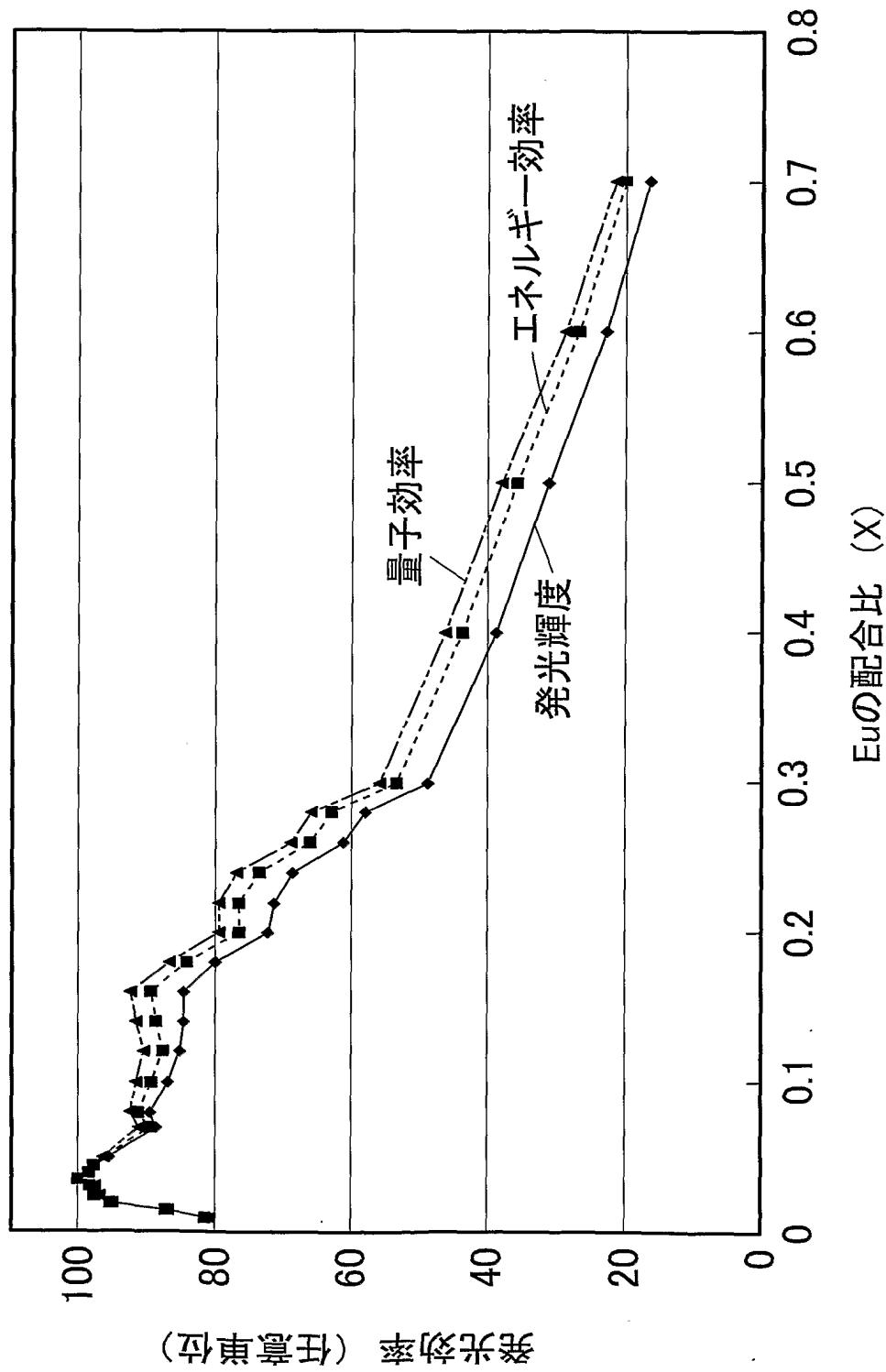


図 31



32/71

図 32



33/71

図 33

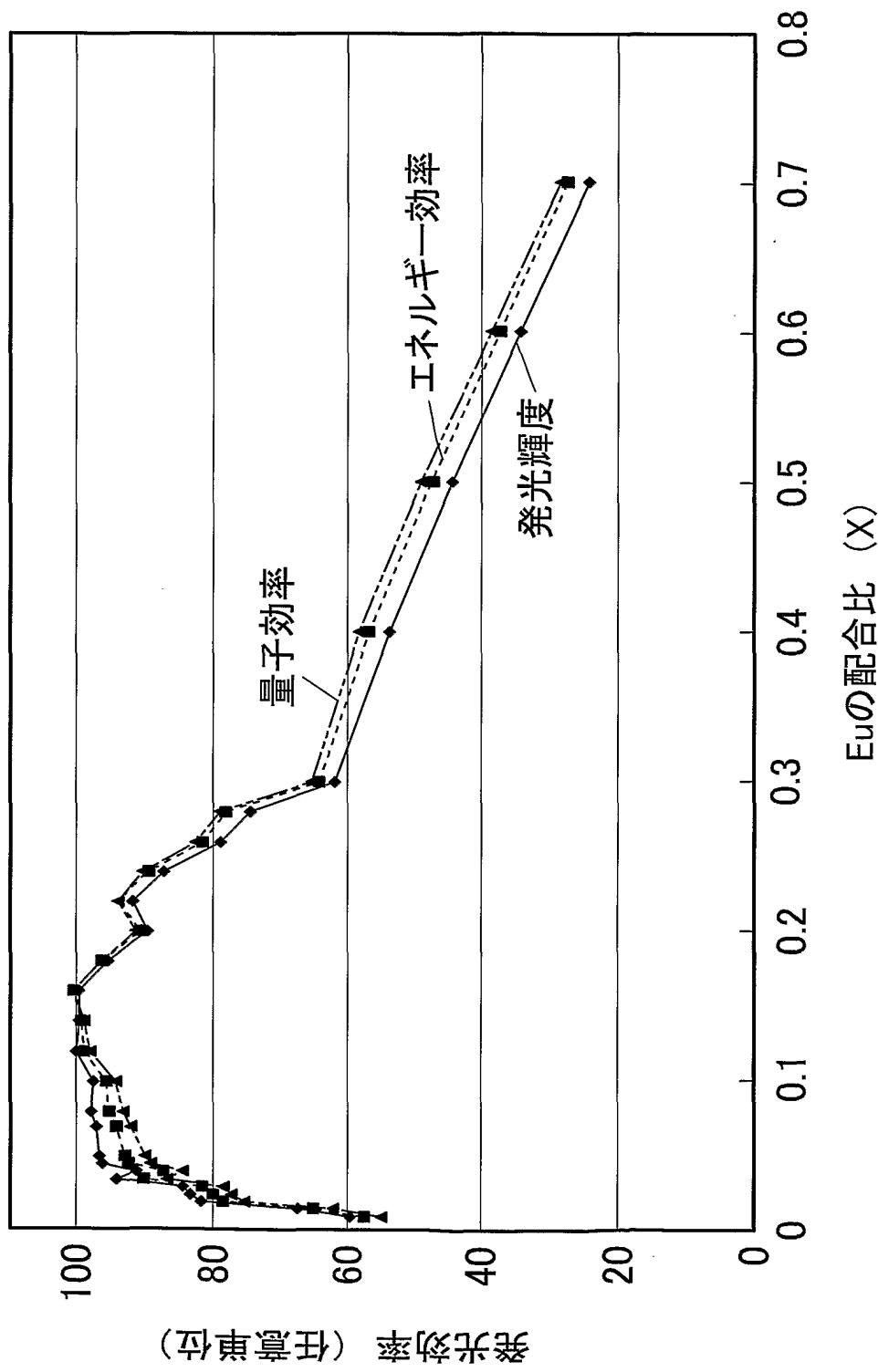
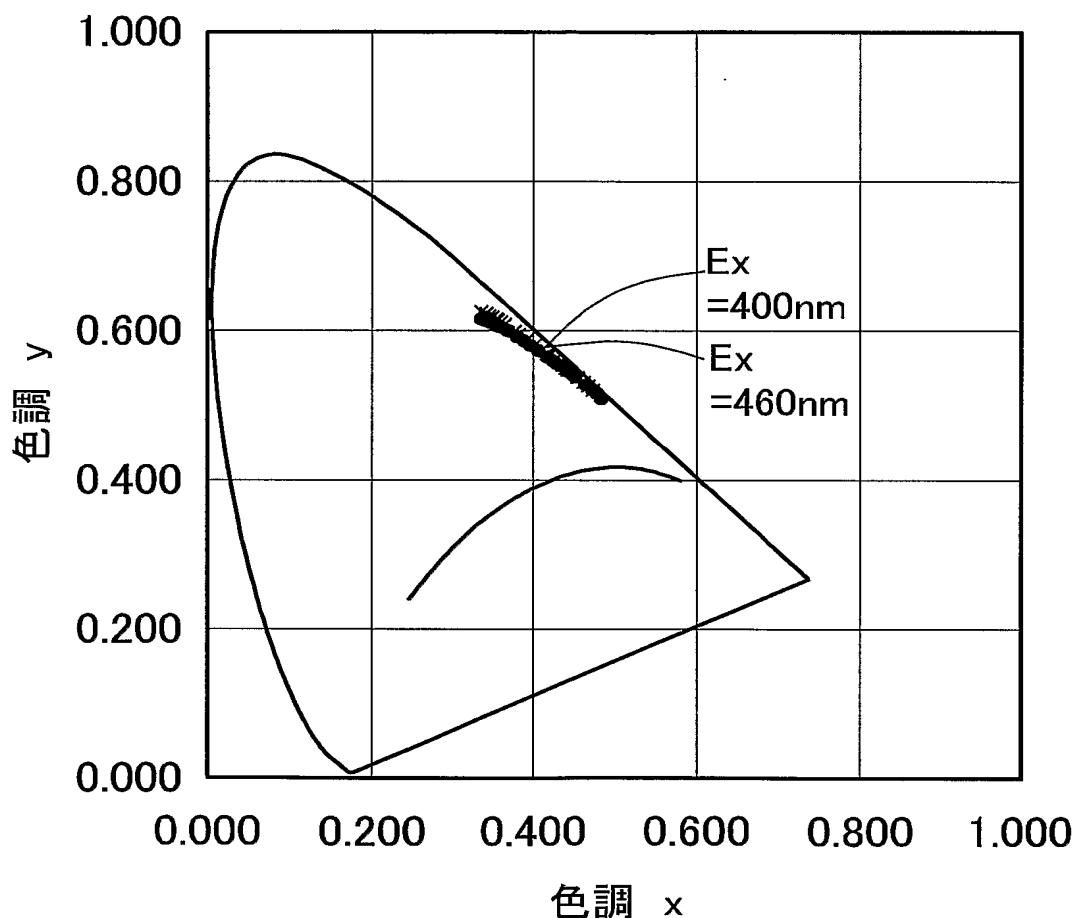
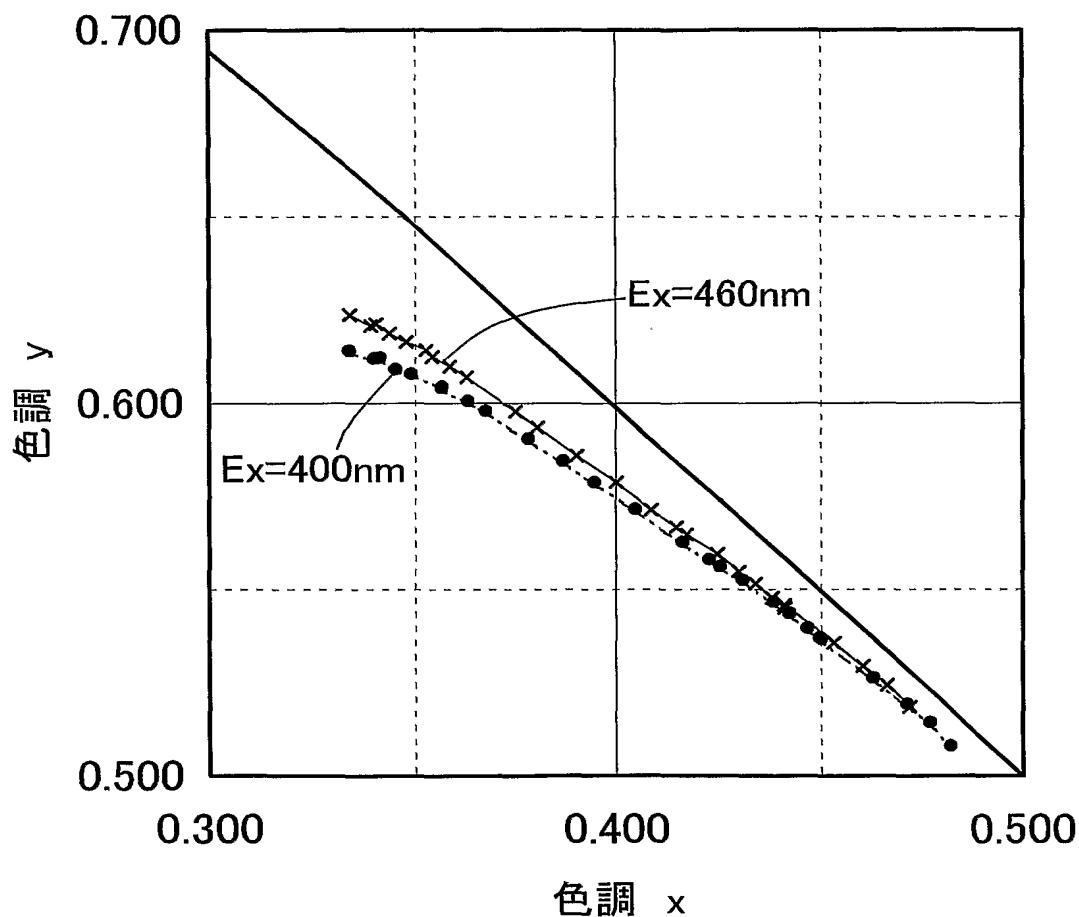


図 34



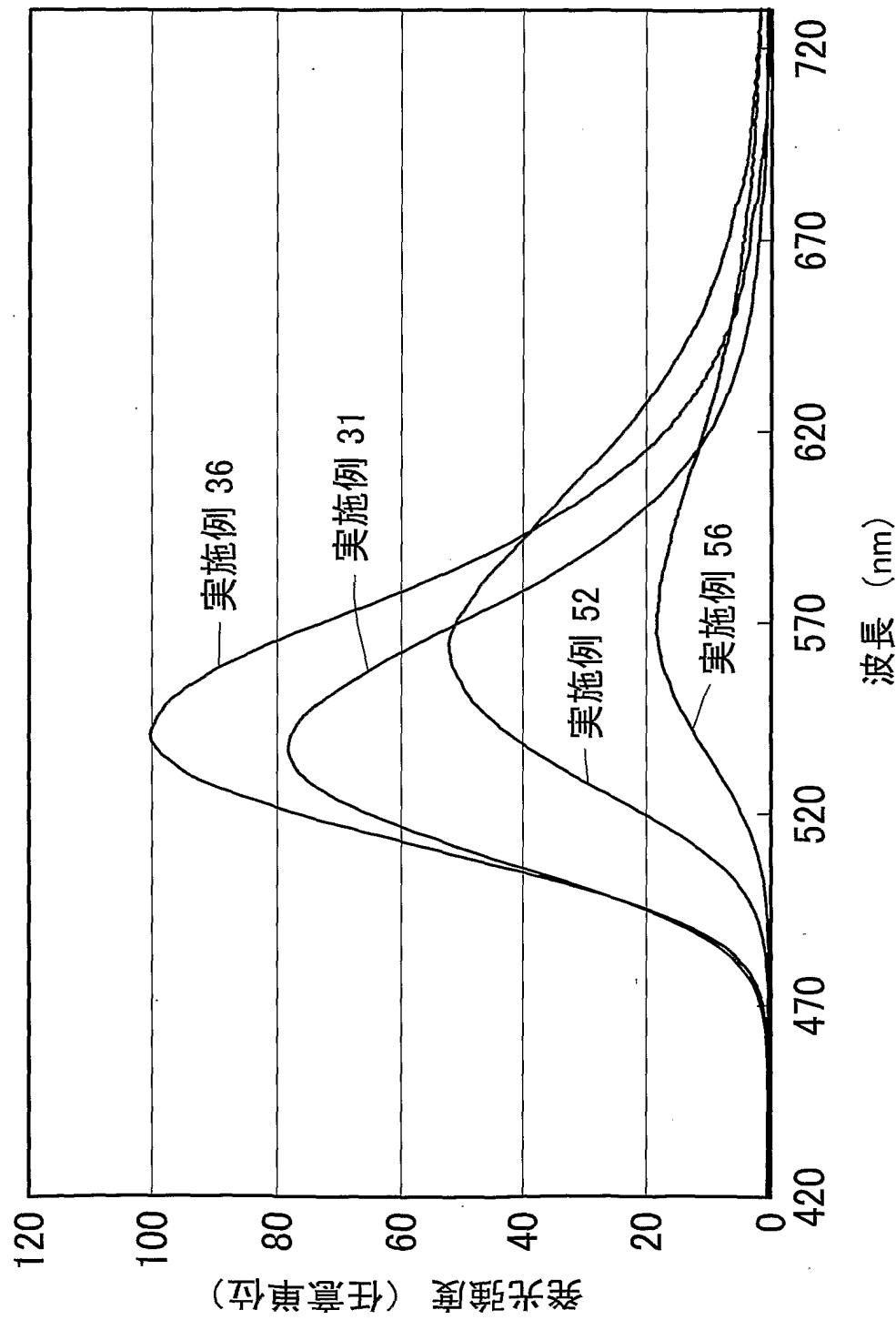
35/71

図 35



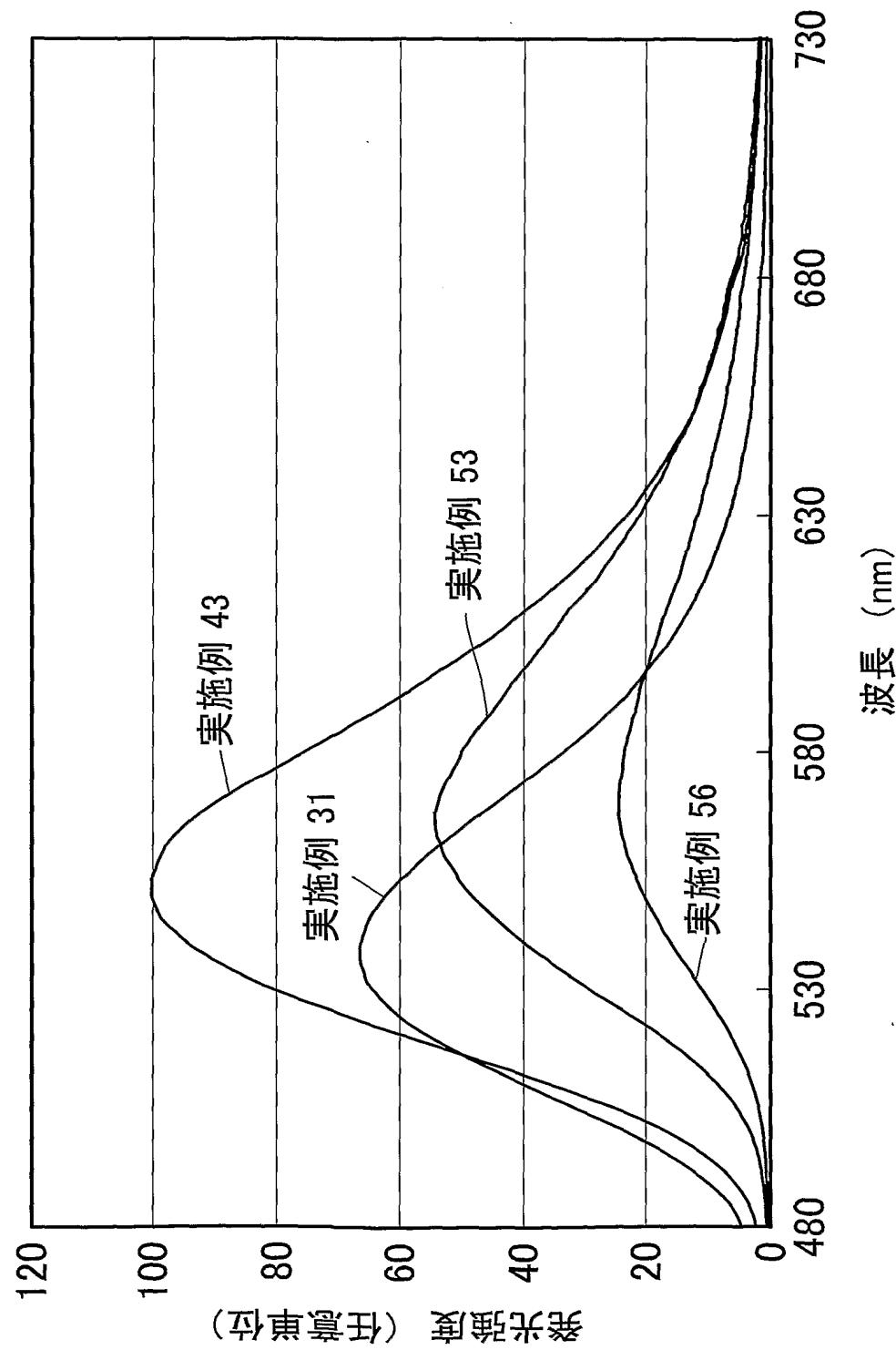
36/71

図 36



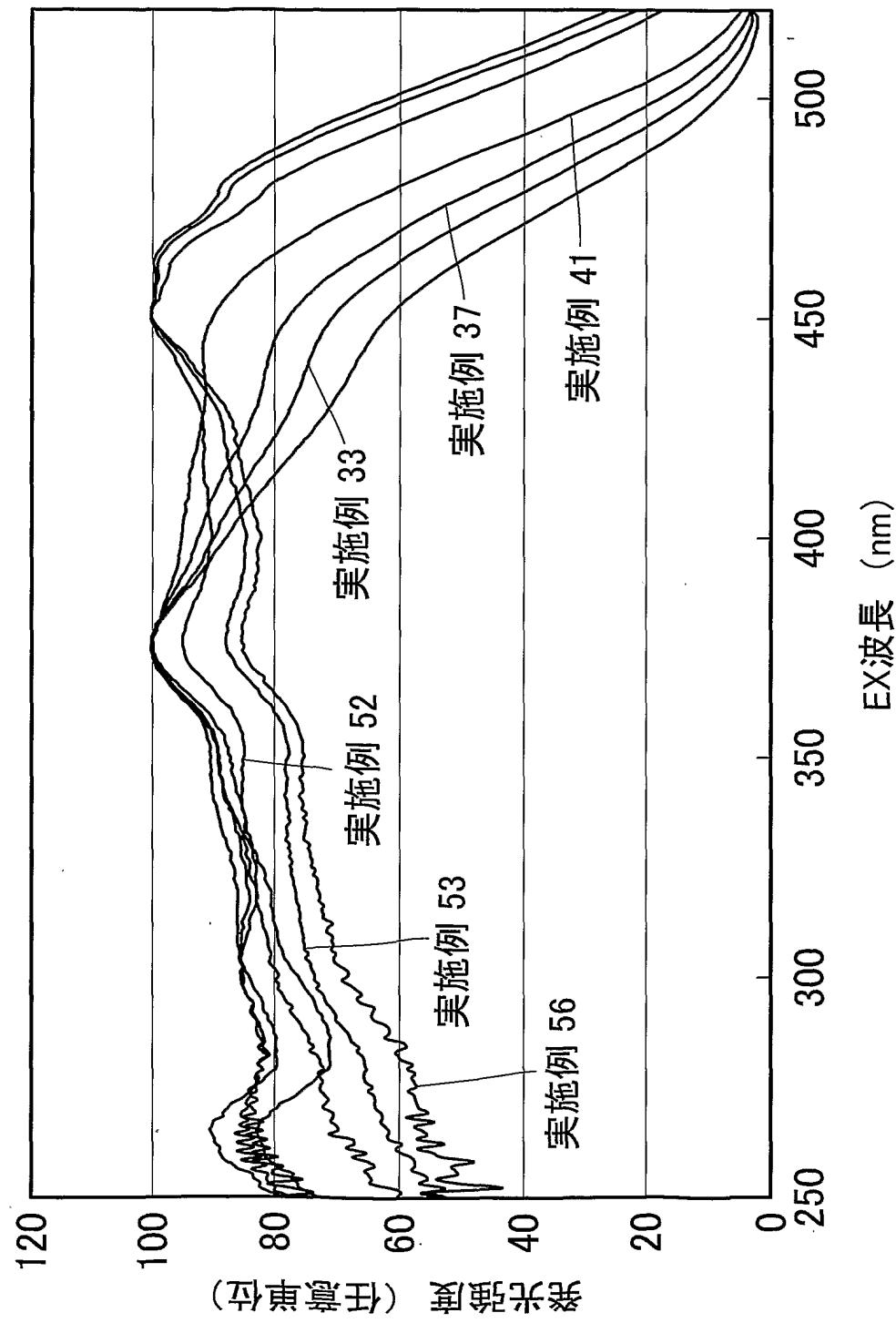
37/71

図 37



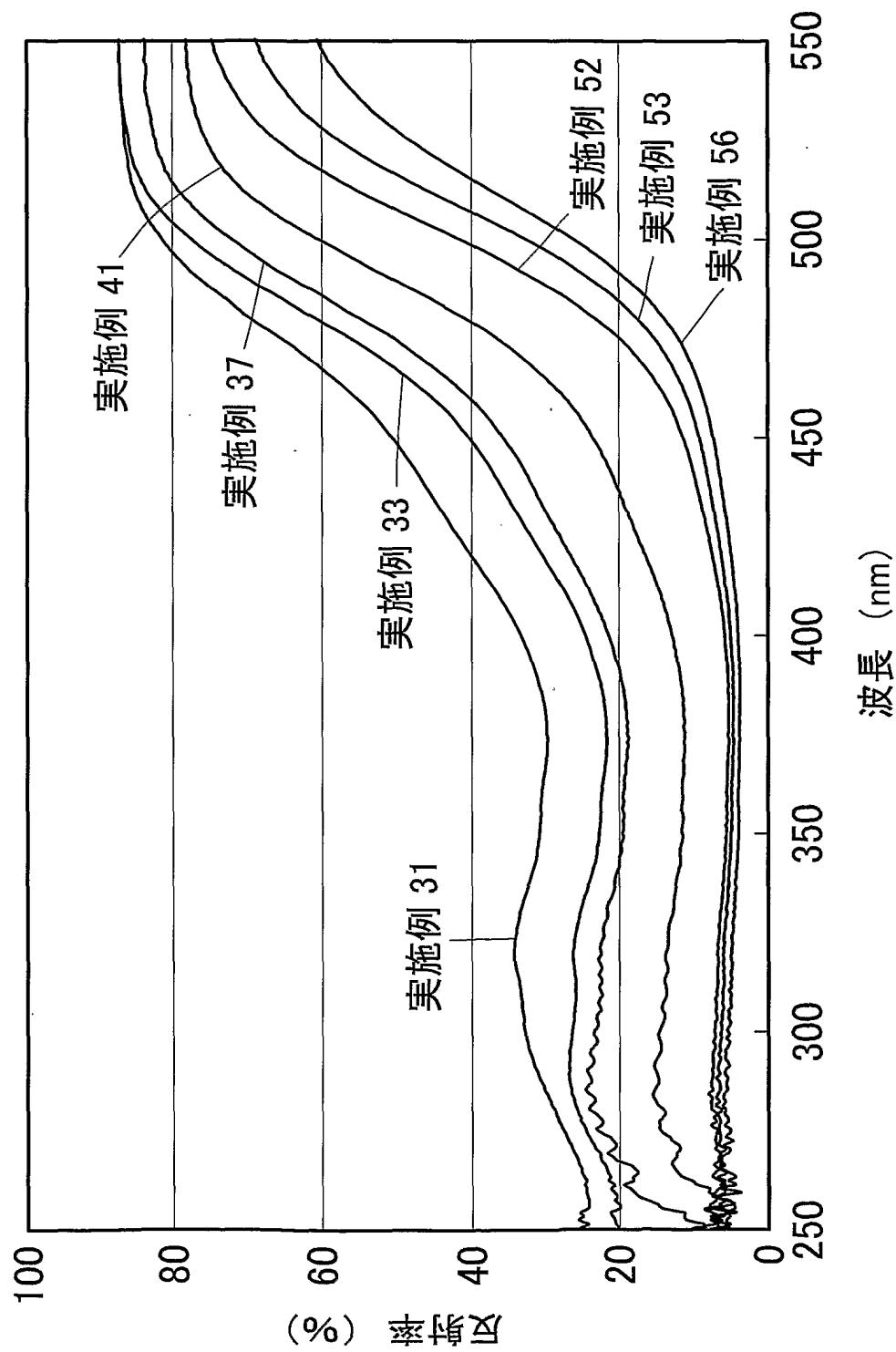
38/71

図 38



39/71

図 39



40/71

図 40 A

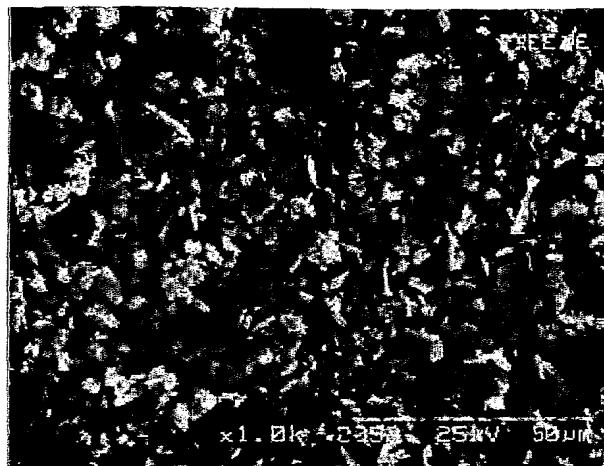


図 40 B

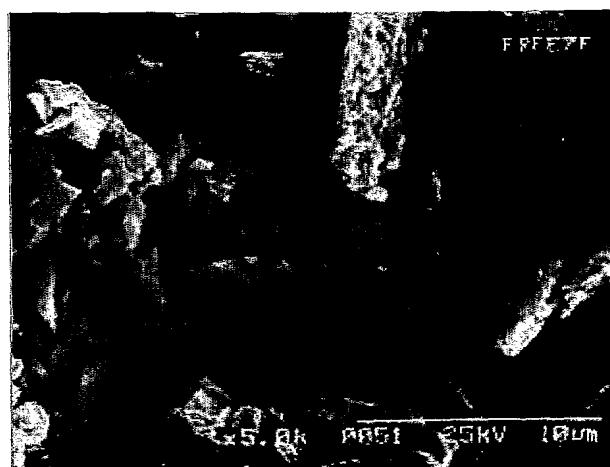
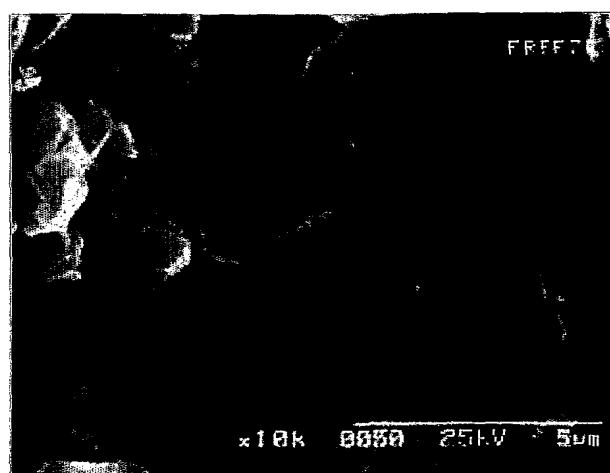
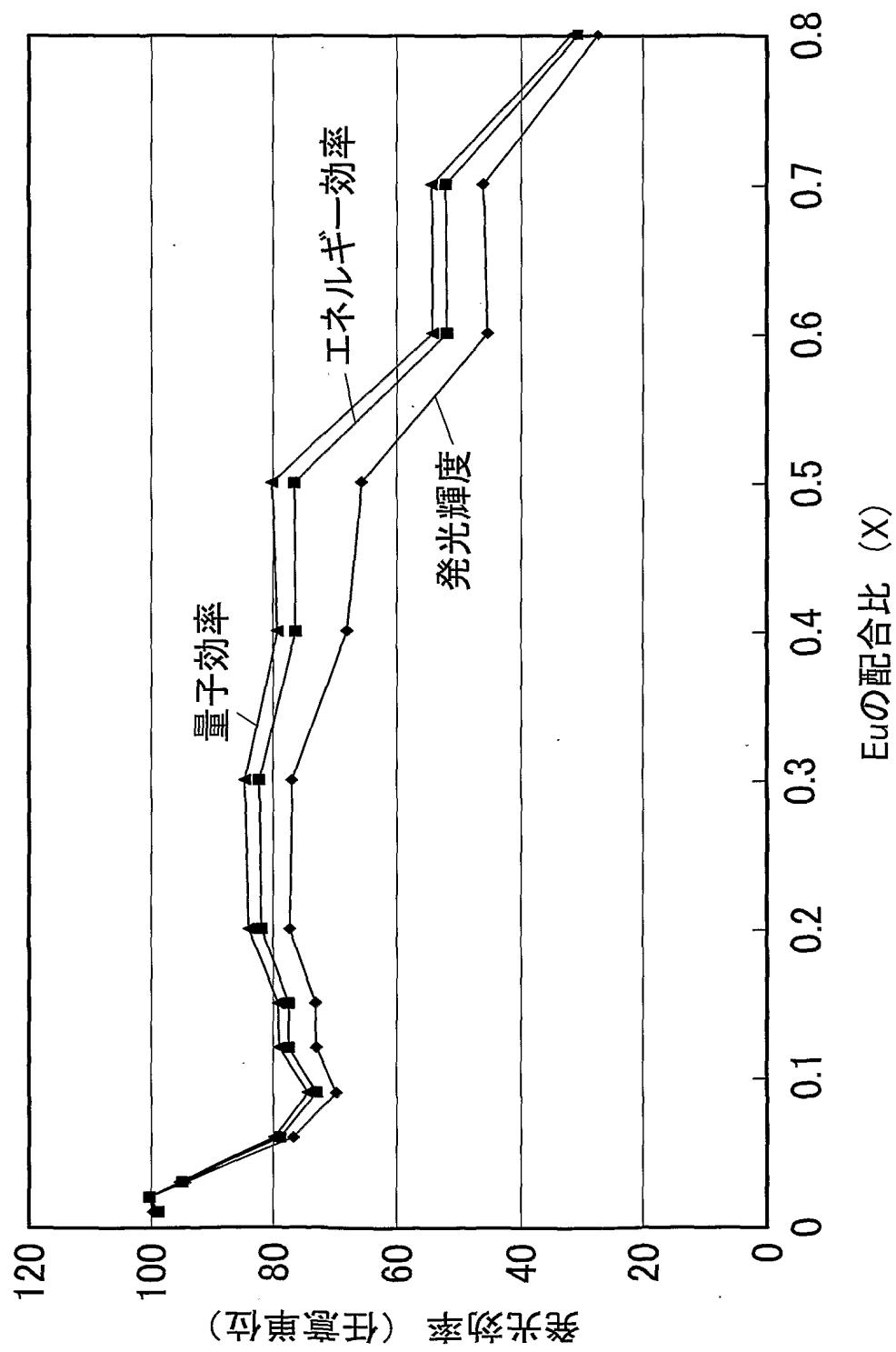


図 40 C



41/71

図 41



42/71

図 42

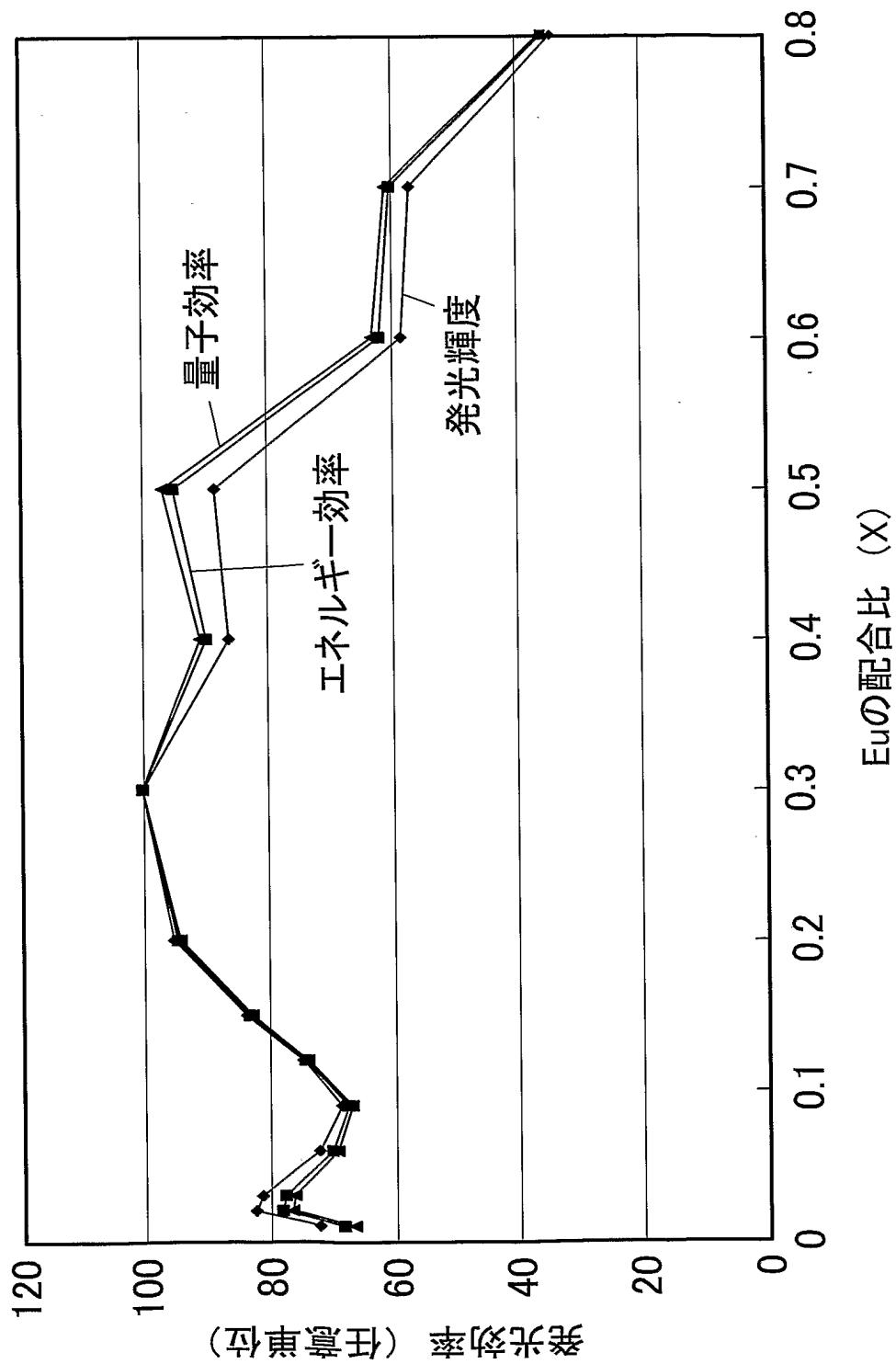


図 43

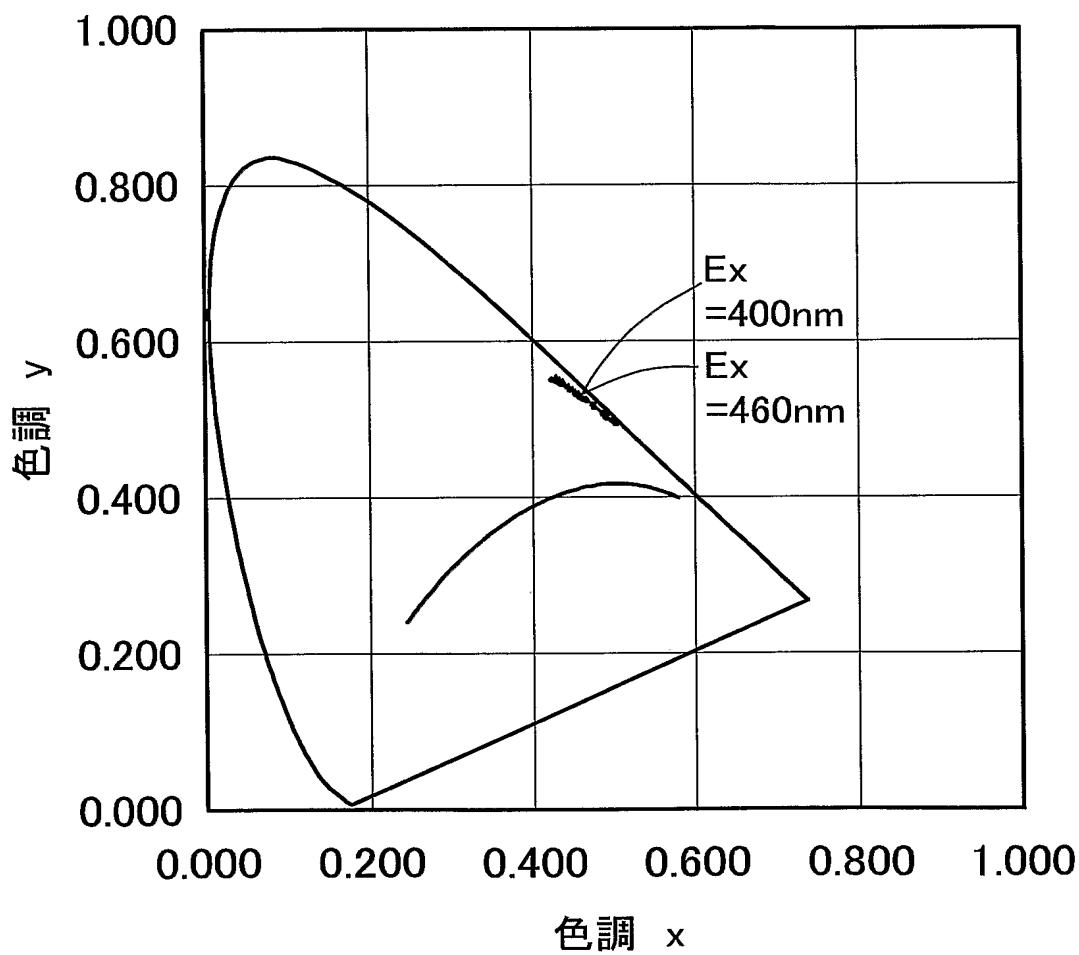
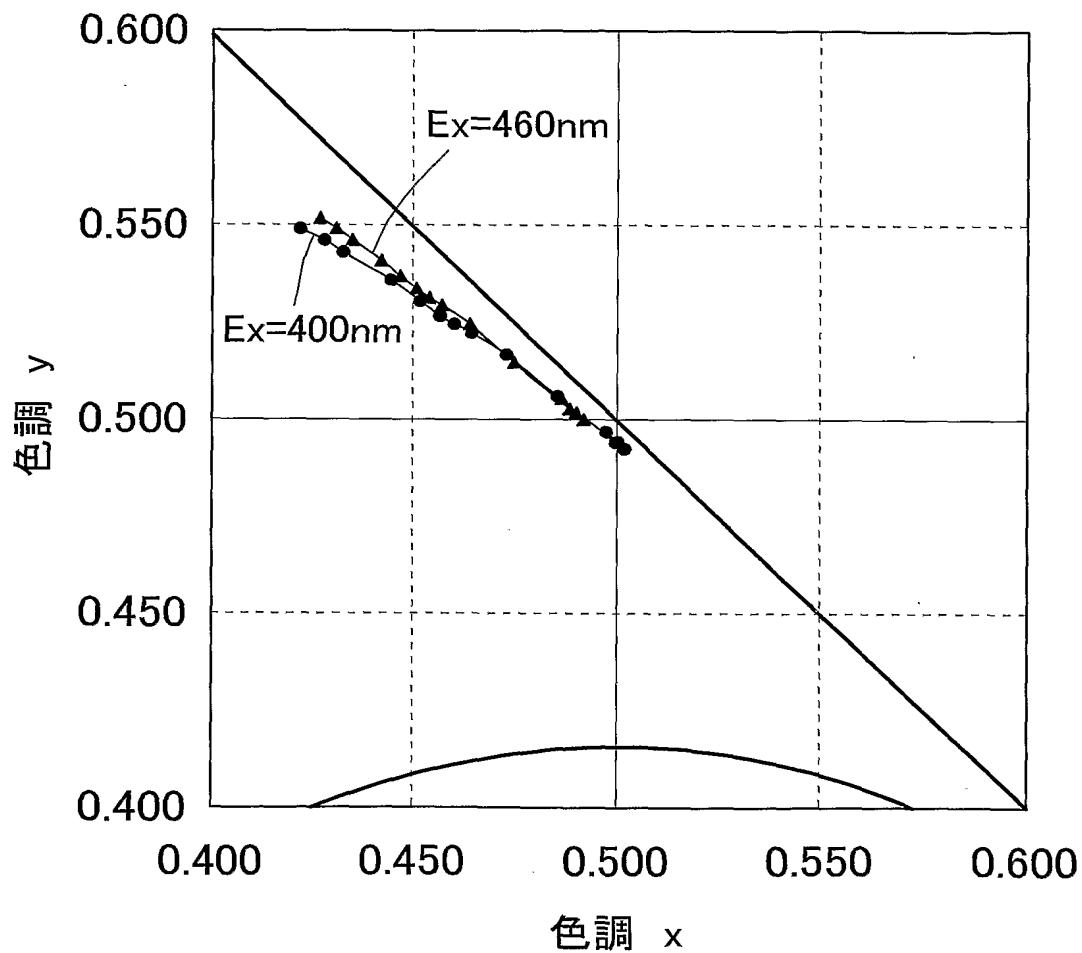
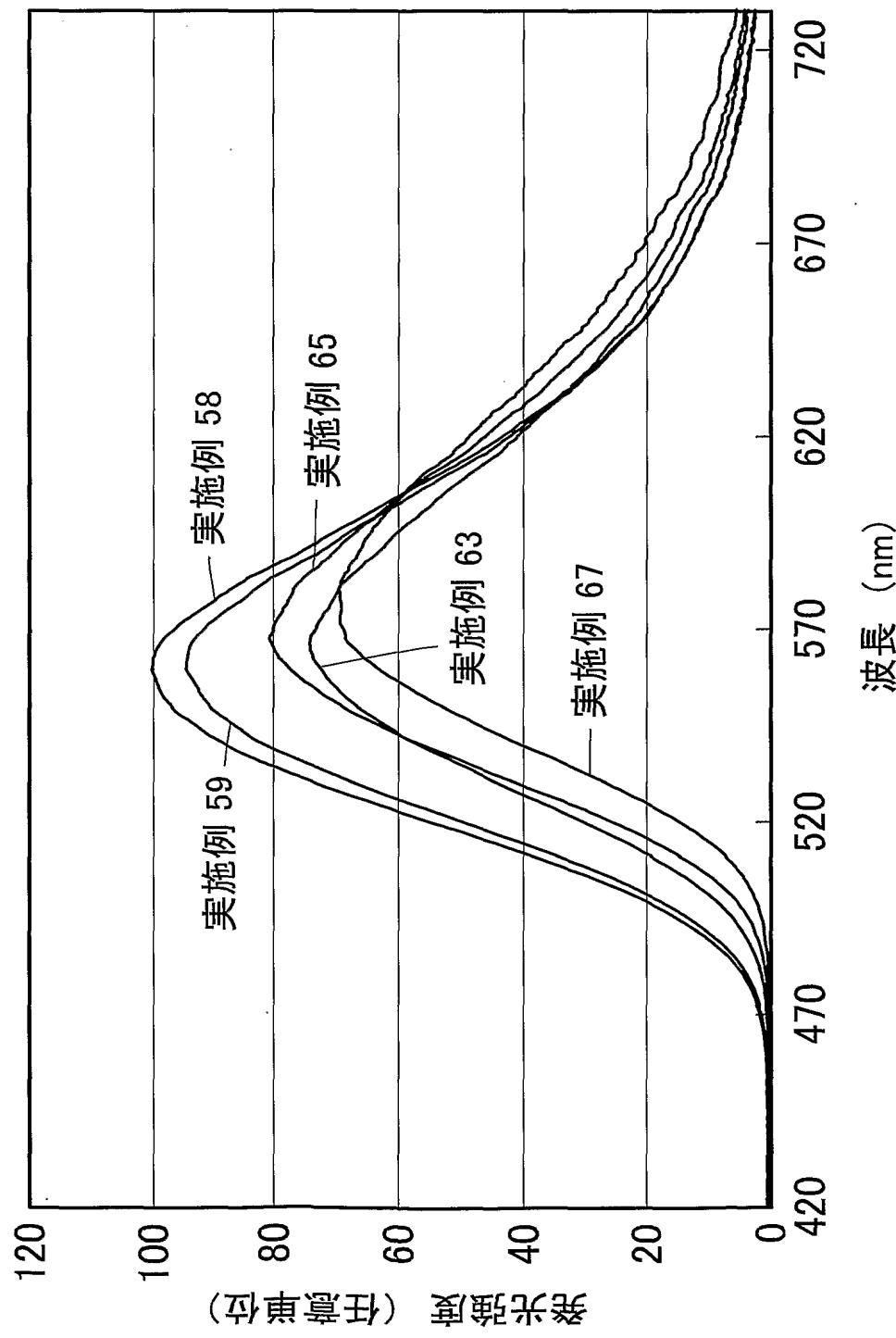


図 44



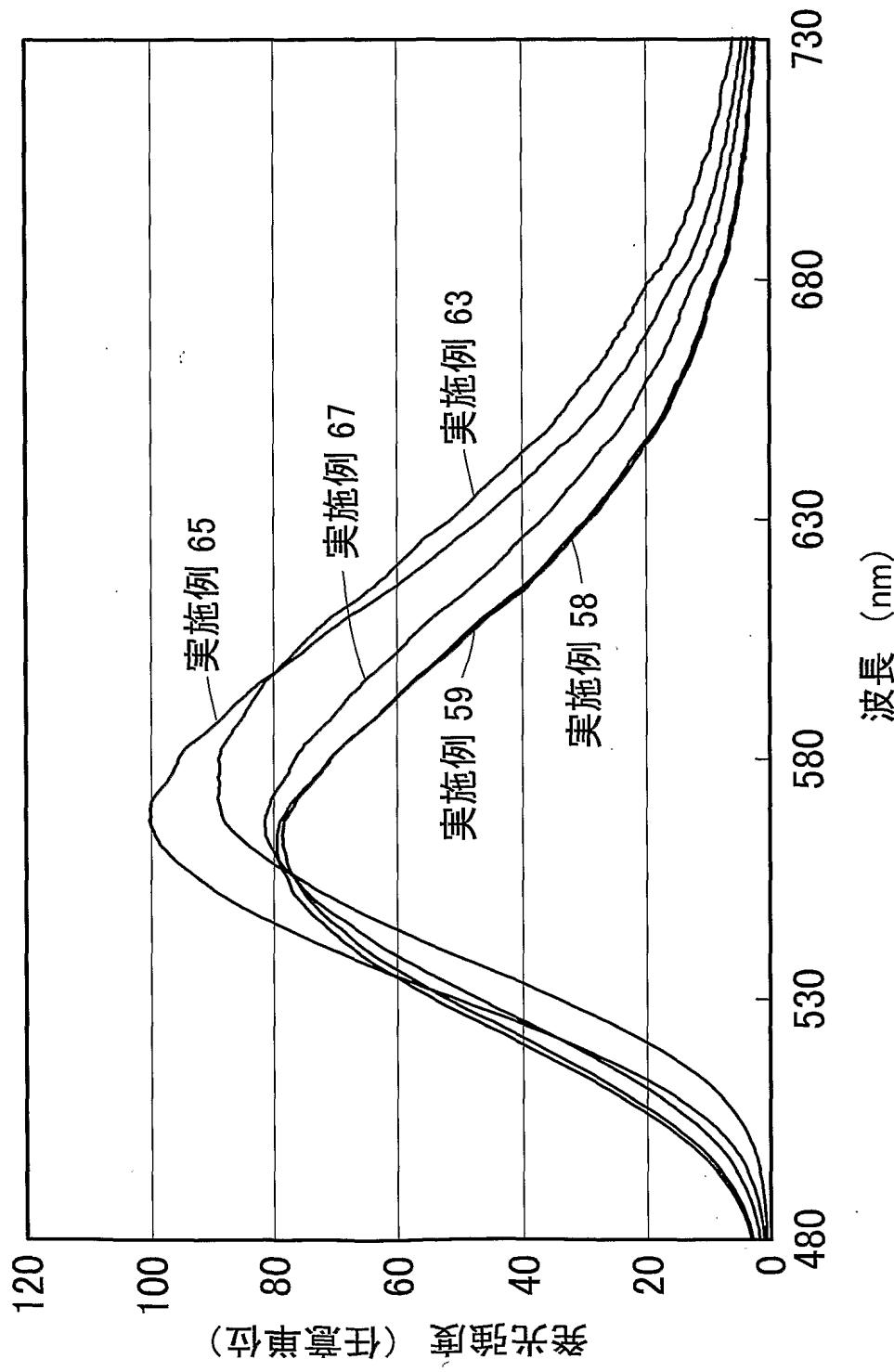
45/71

図 45



46/71

図 46



47/71

図 47

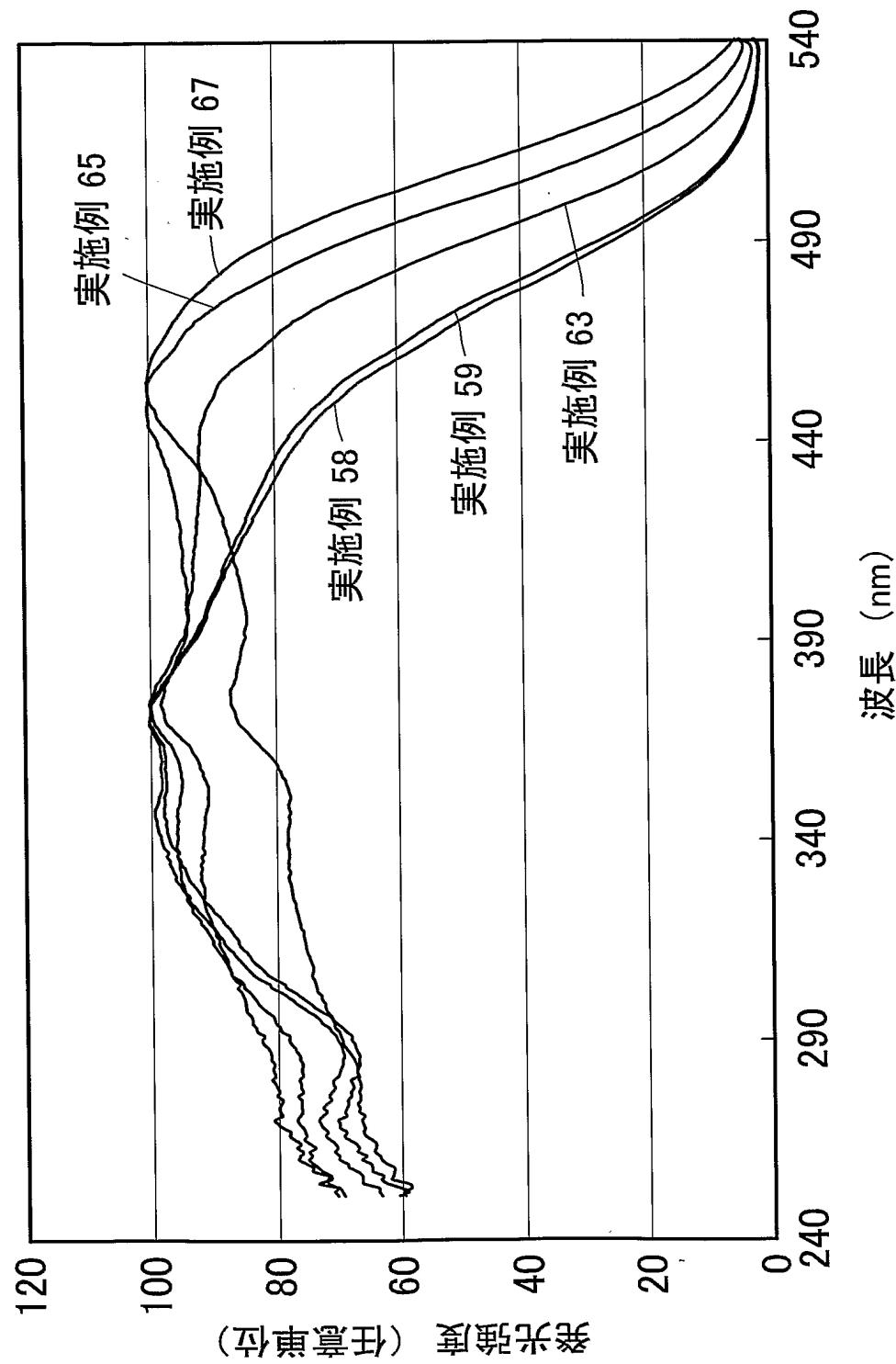
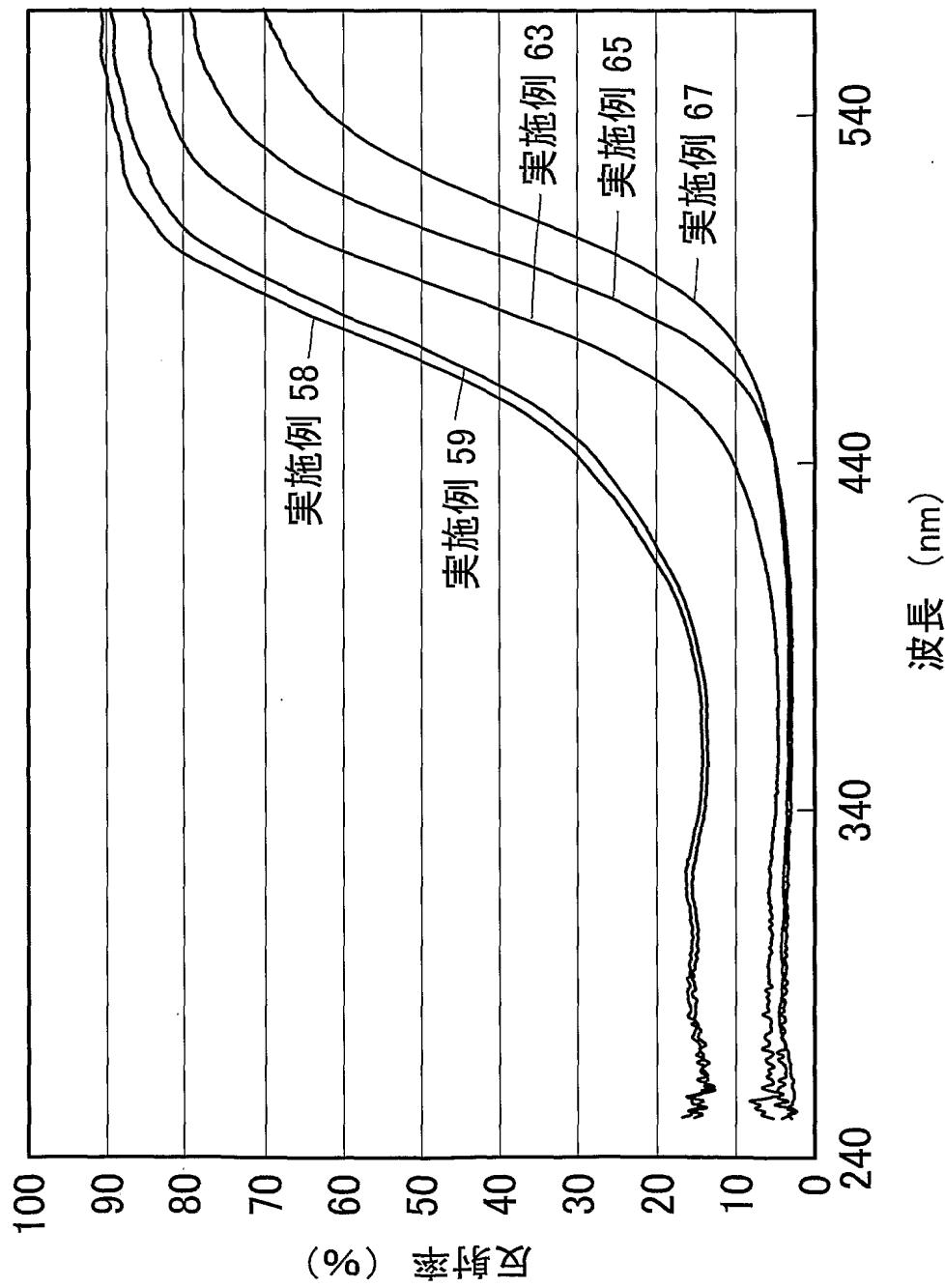


図 48



49/71

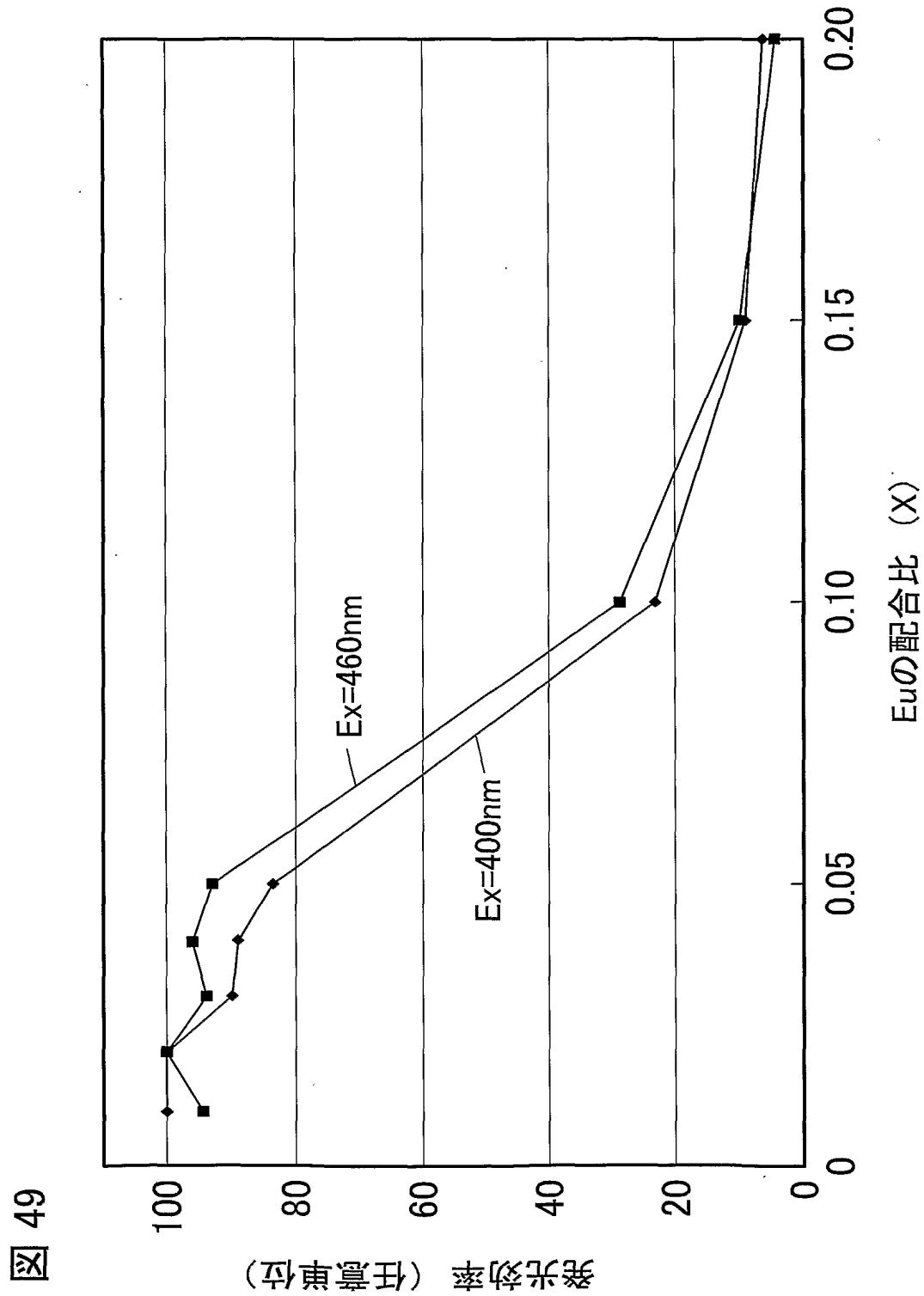


図 49

50/71

図 50

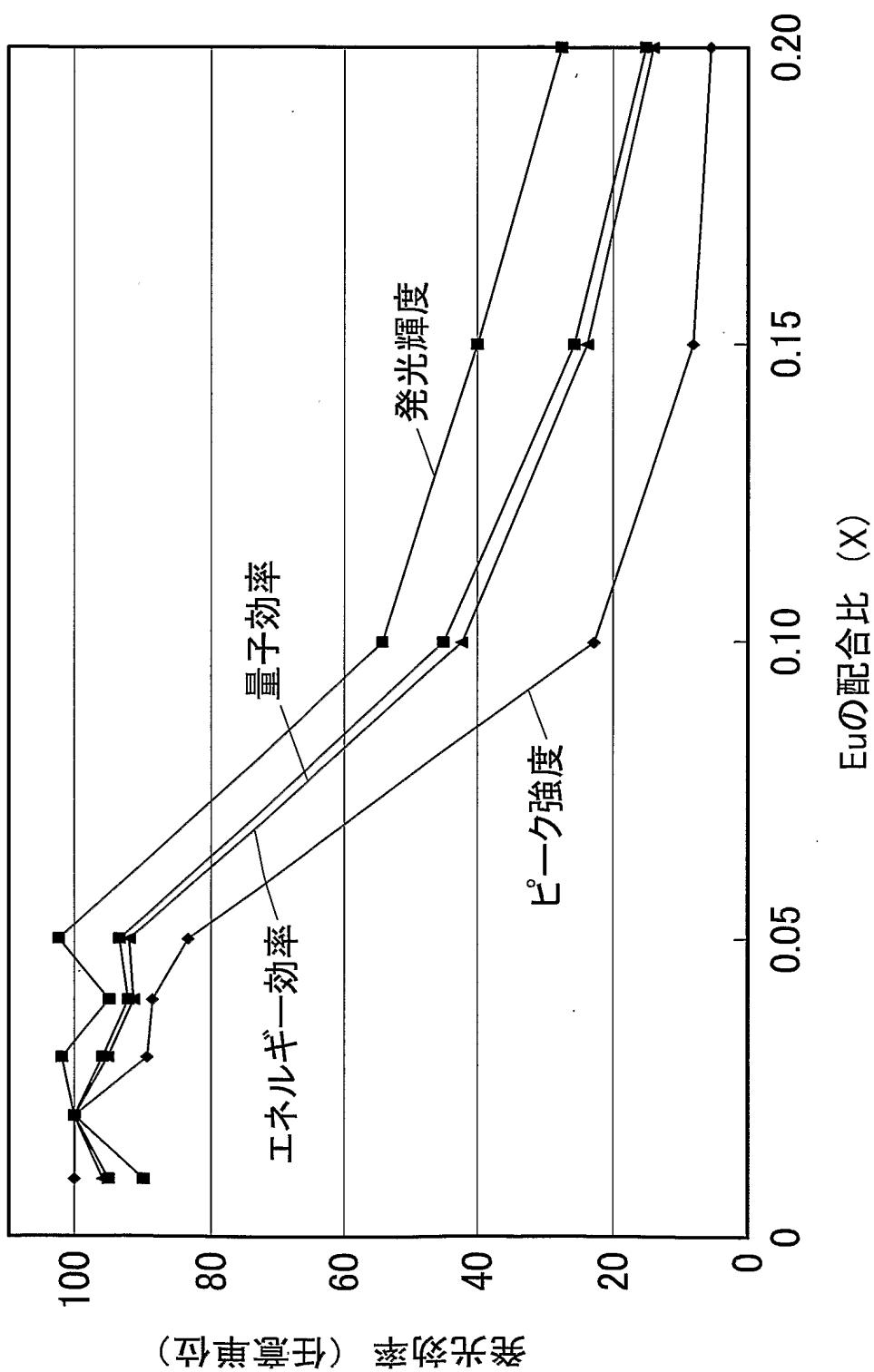
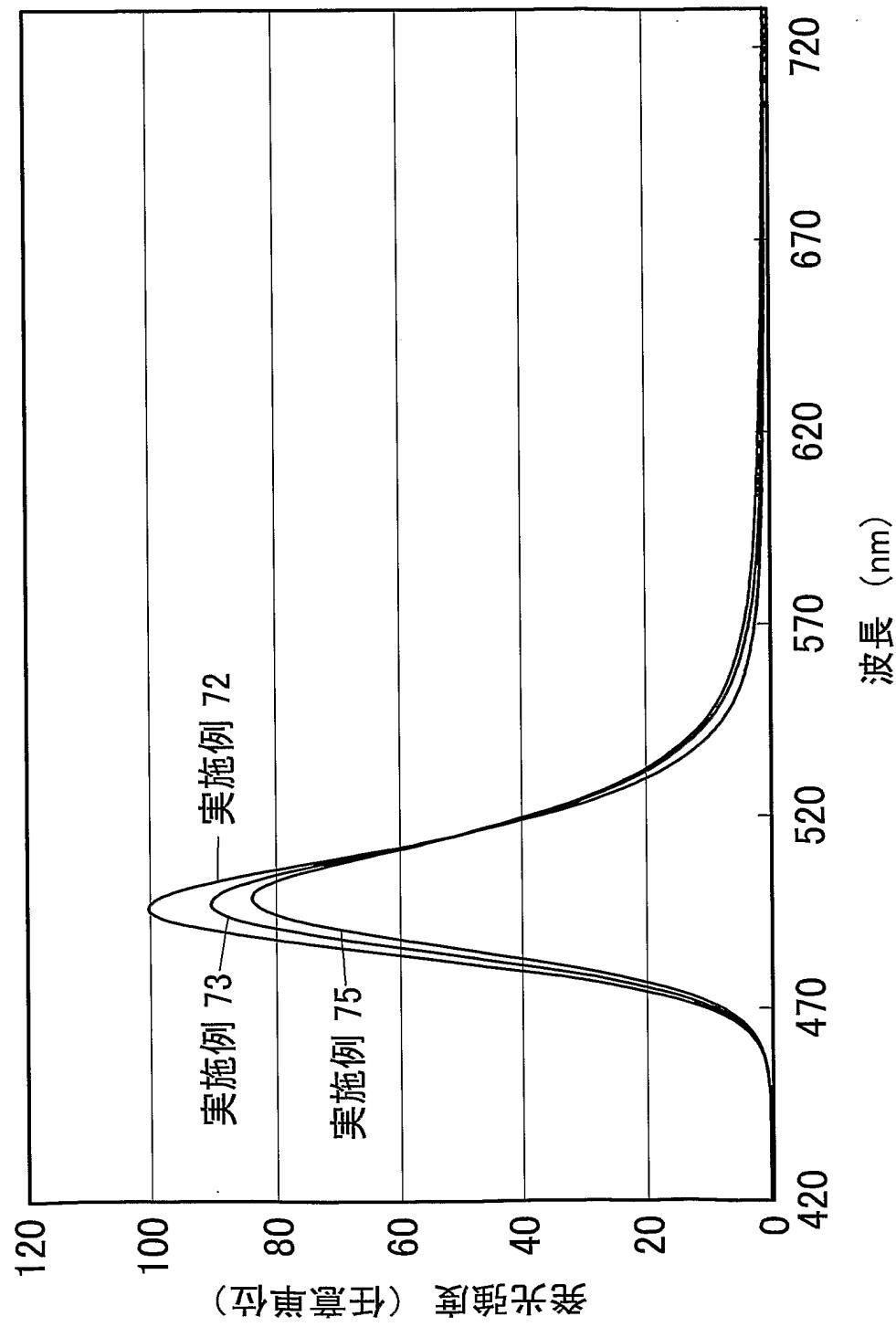
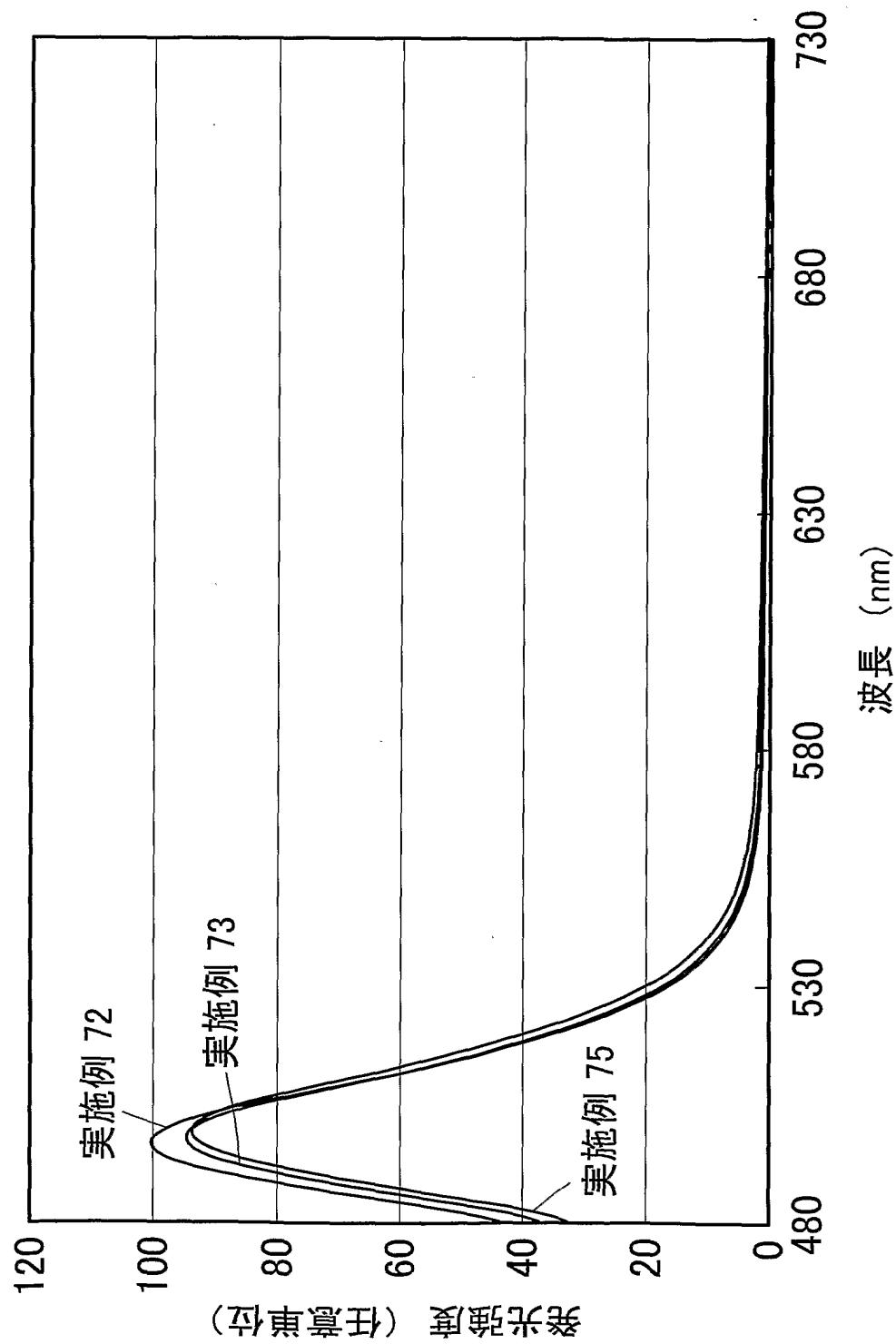


図 51



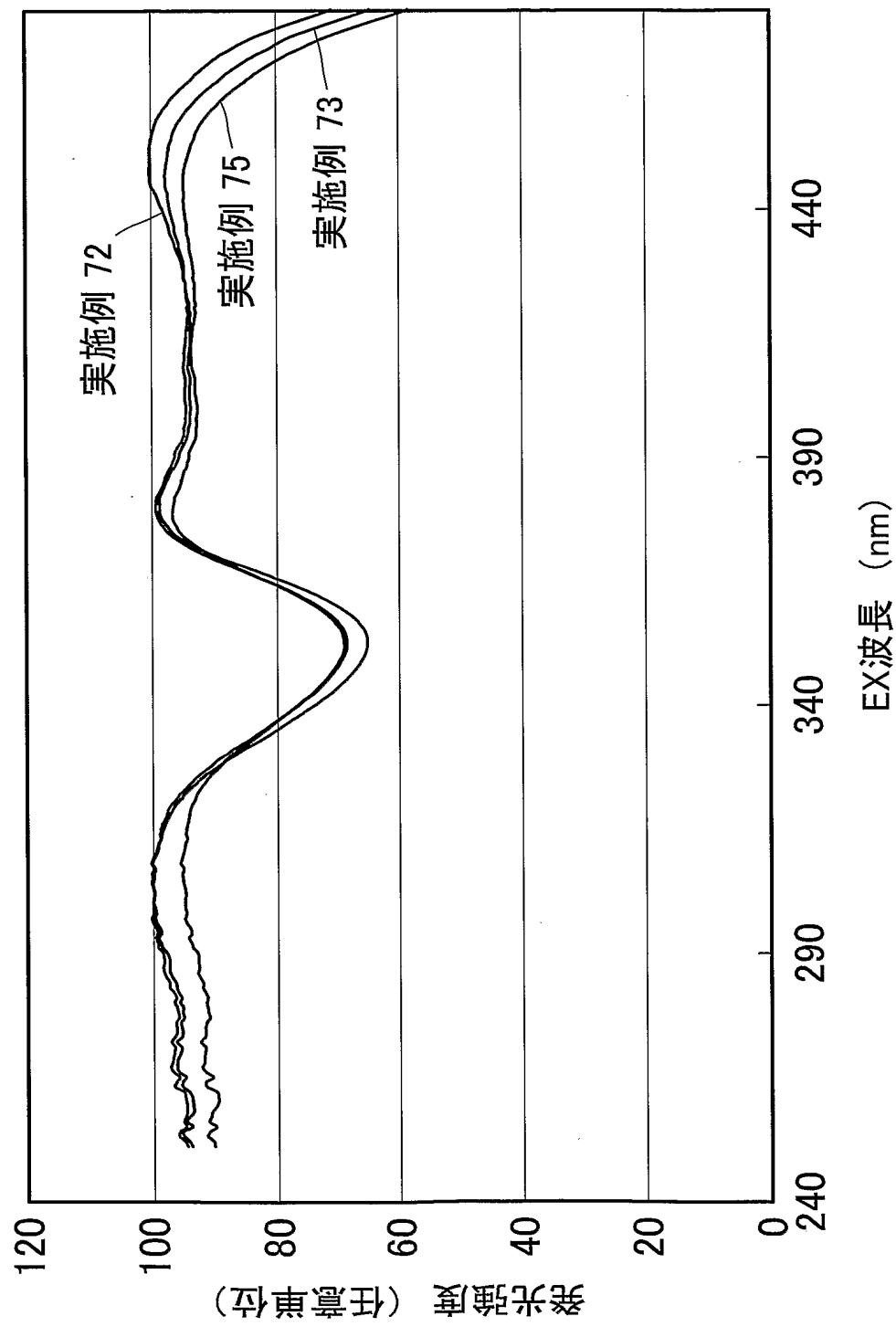
52/71

図 52



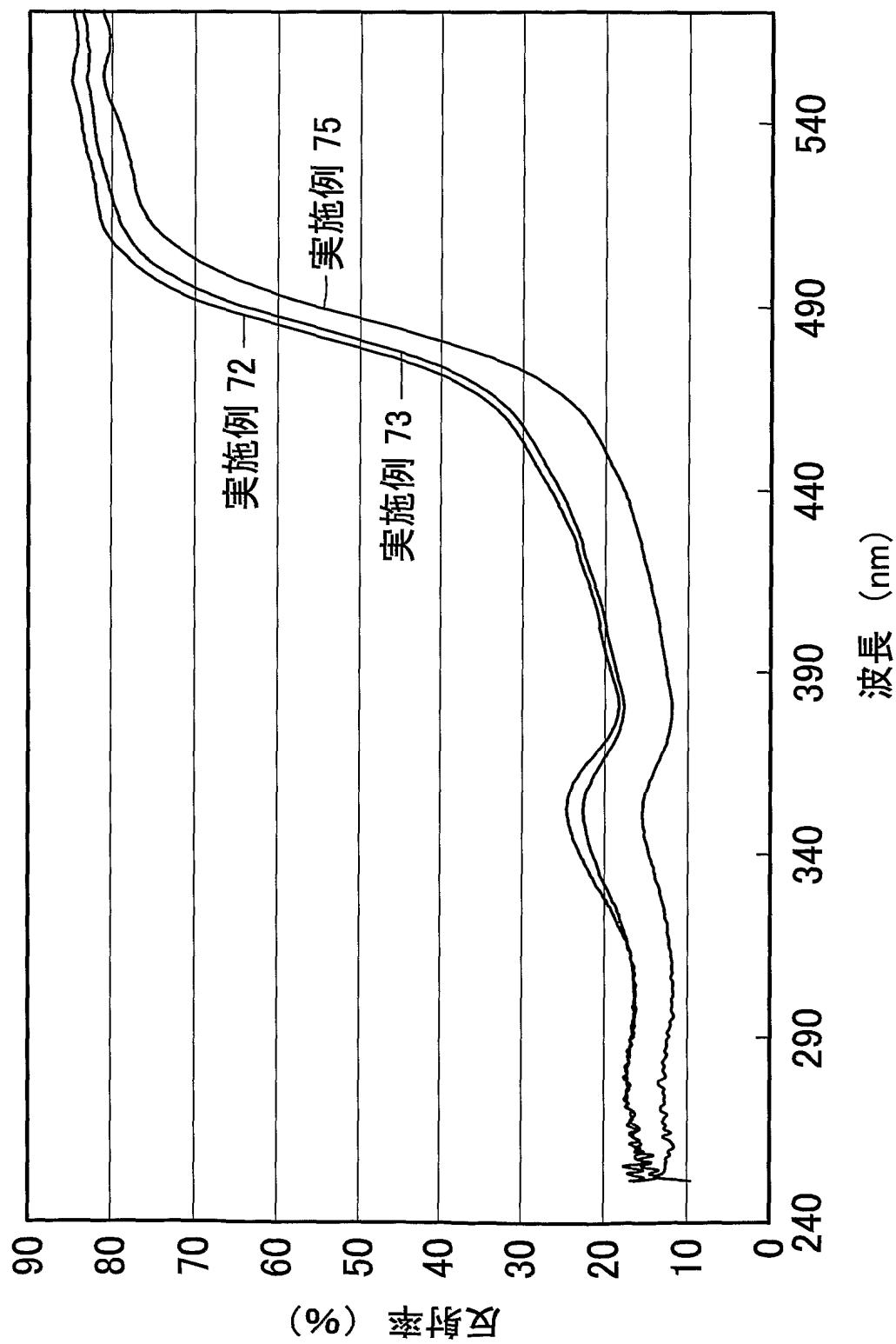
53/71

図 53



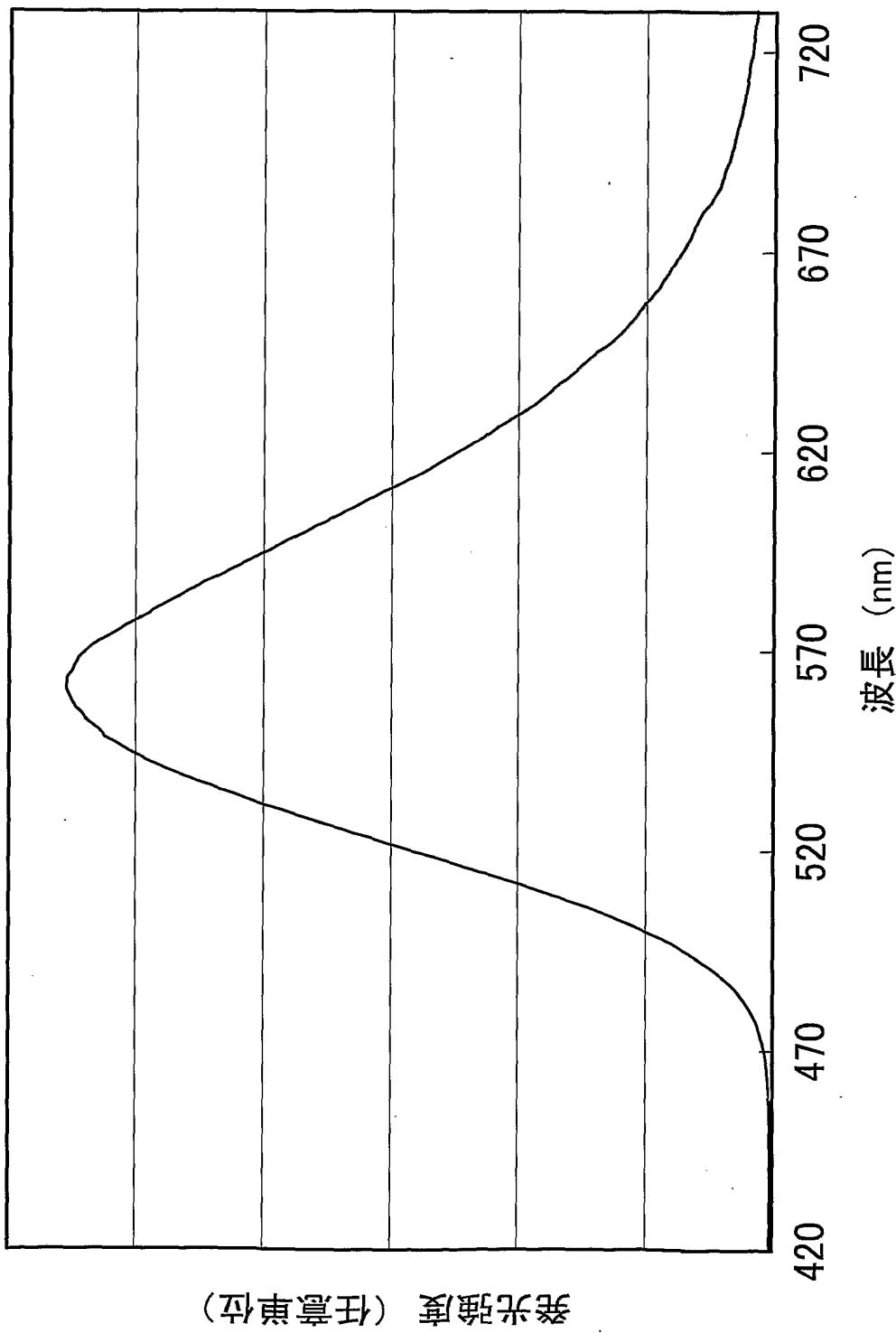
54/71

図 54

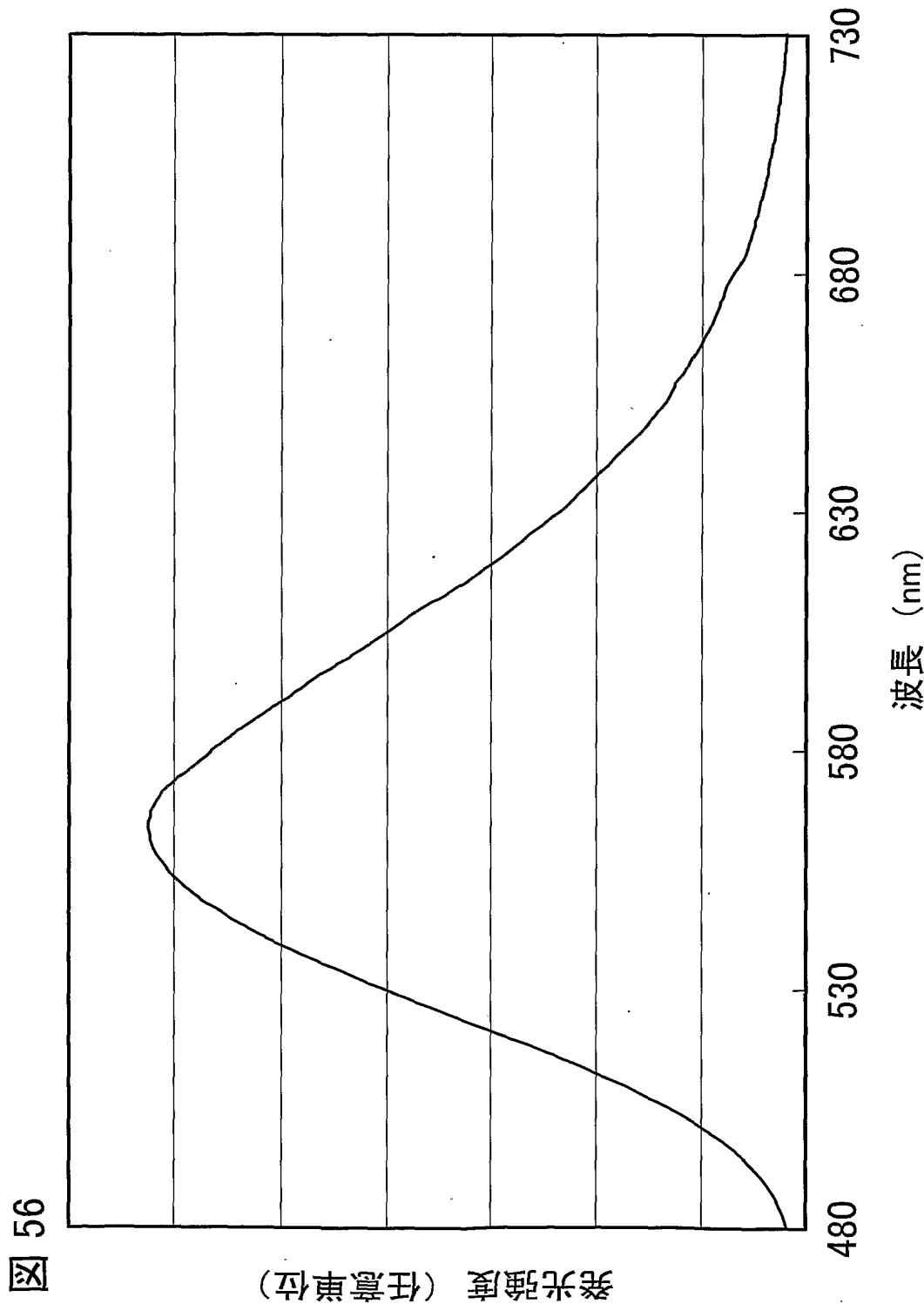


55/71

図 55



56/71



57/71

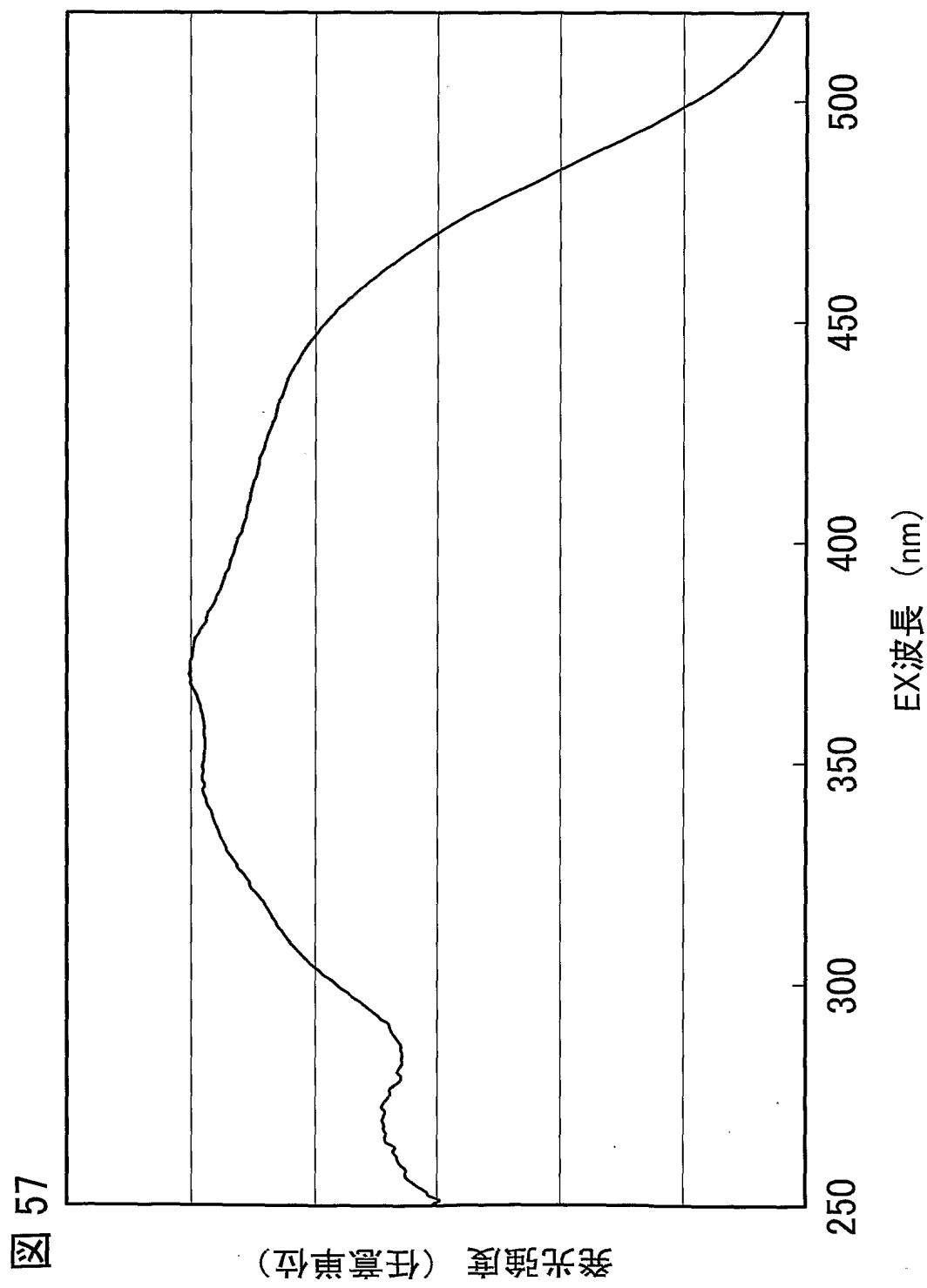
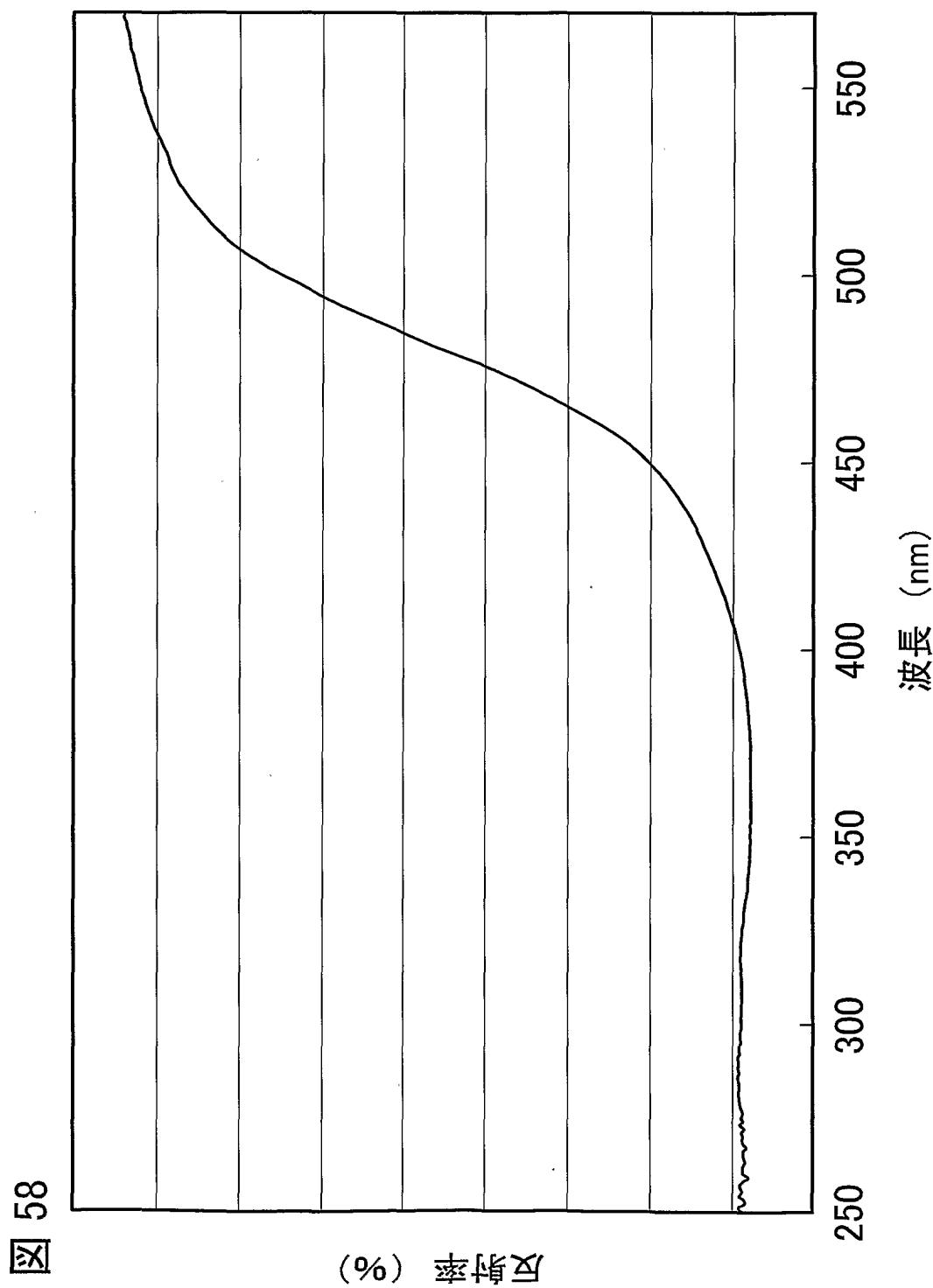


図 57

58/71



59/71

図 59 A

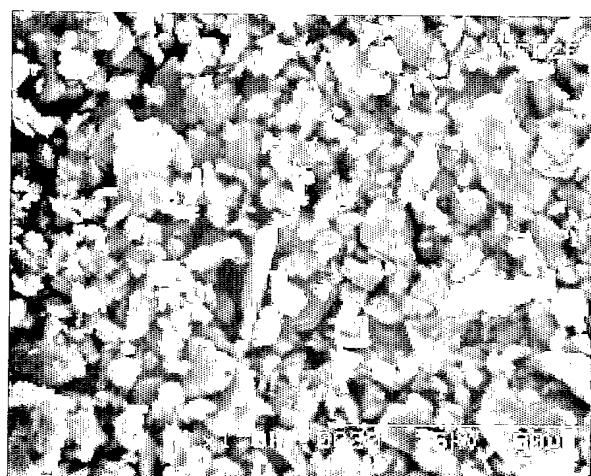
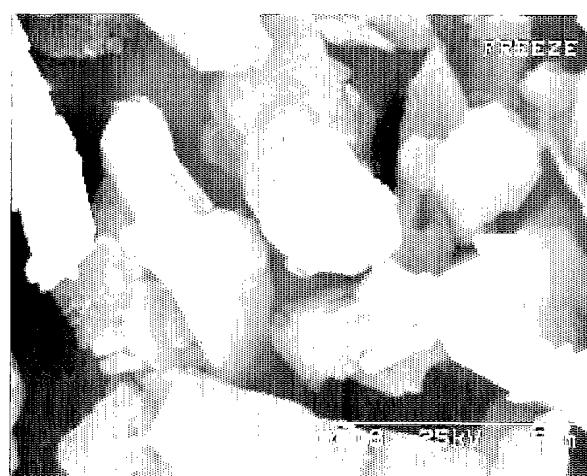
 $\times 1000$ 

図 59 B

 $\times 10000$ 

60/71

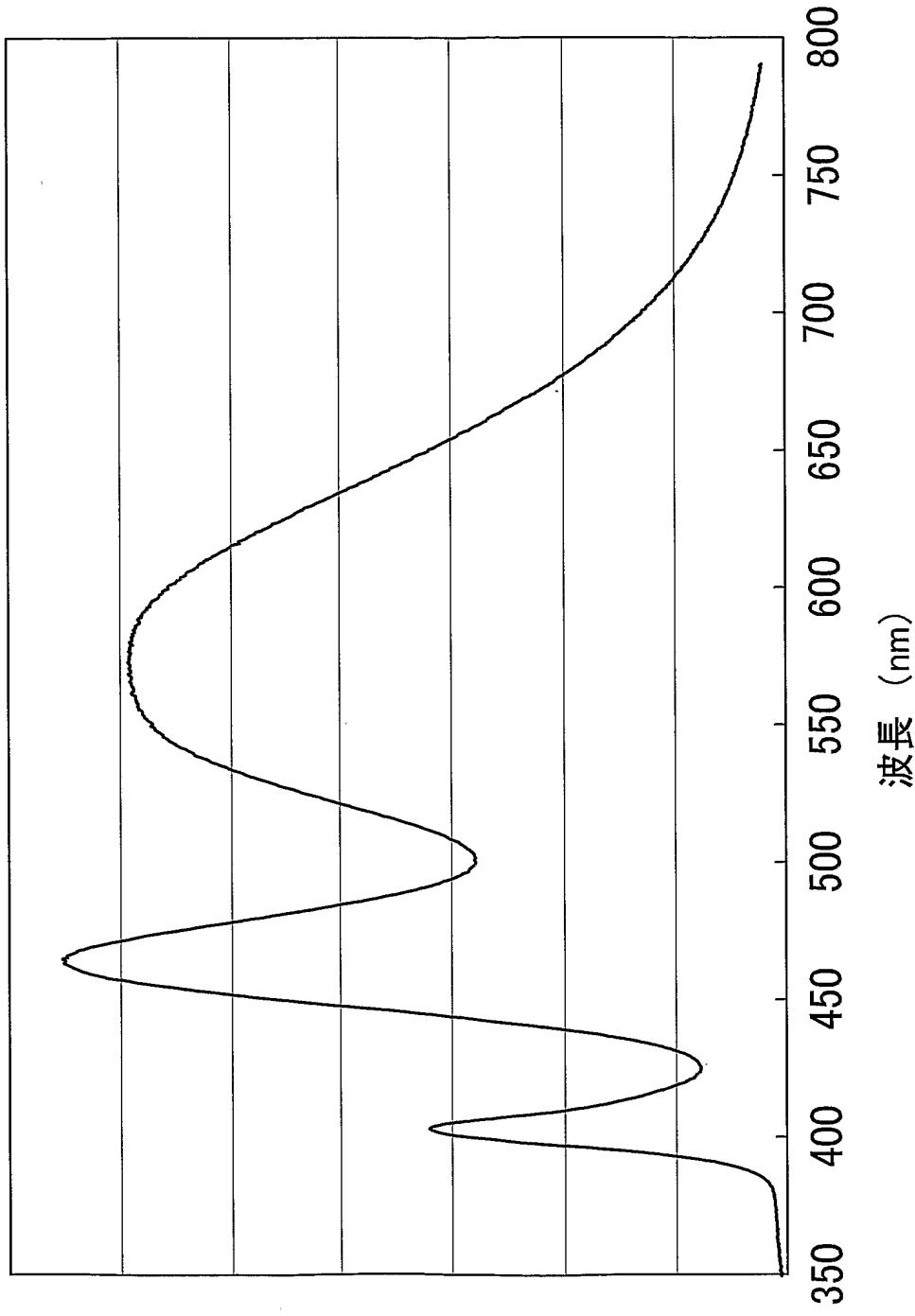


図 60

図 61

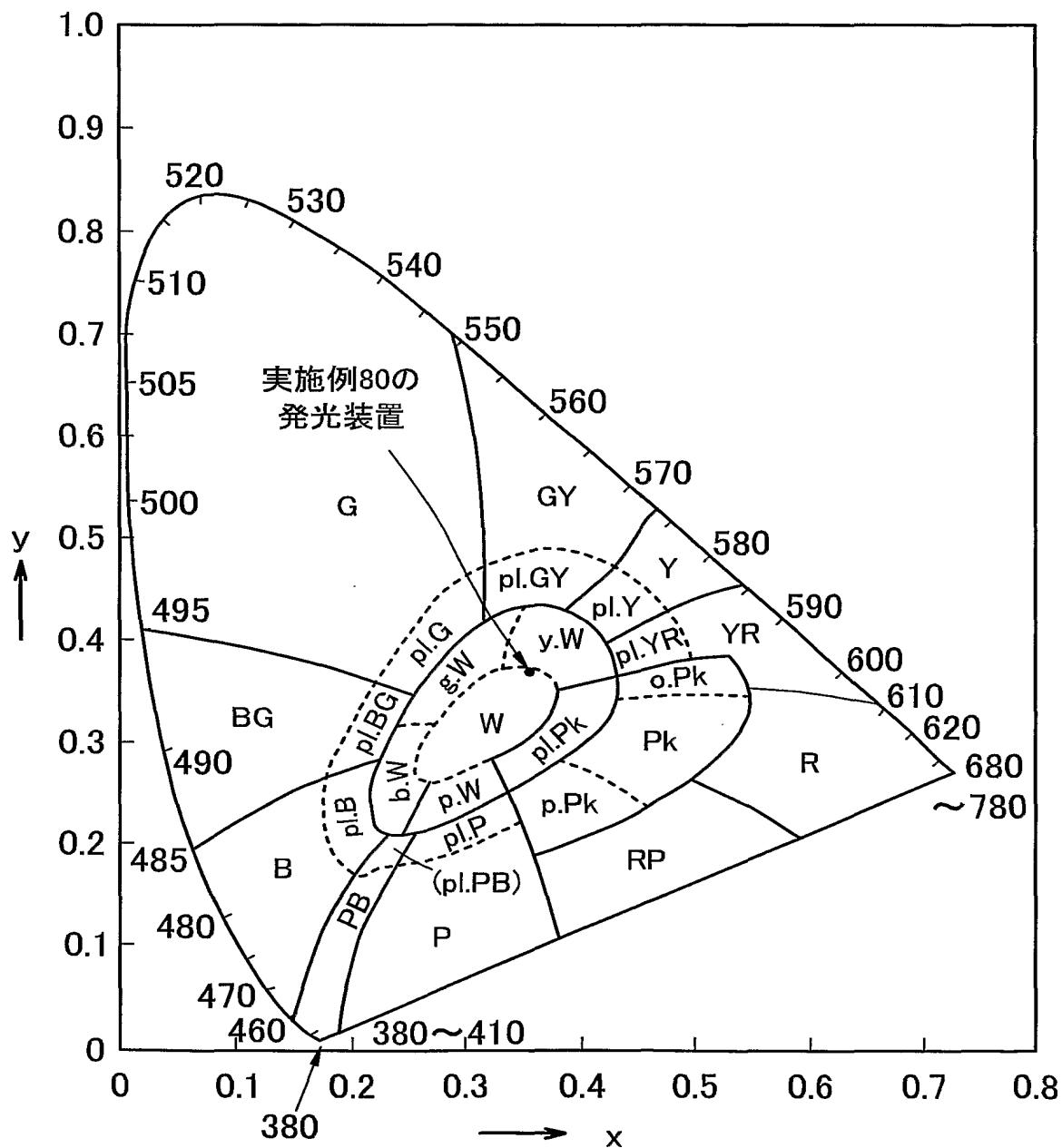
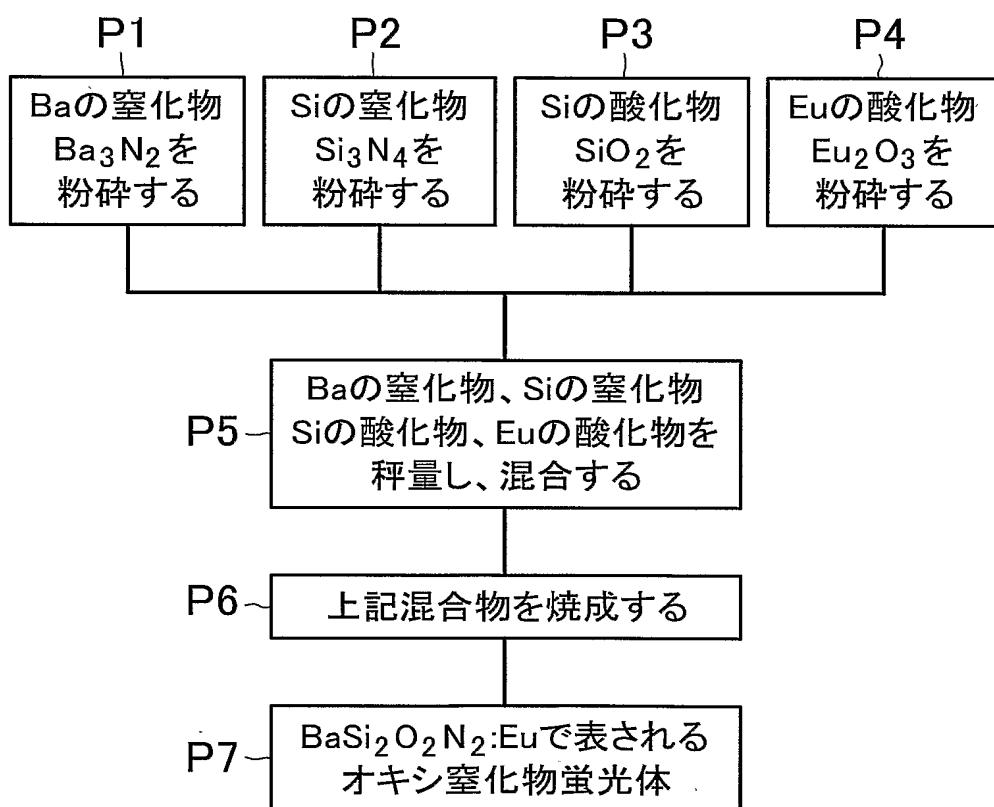
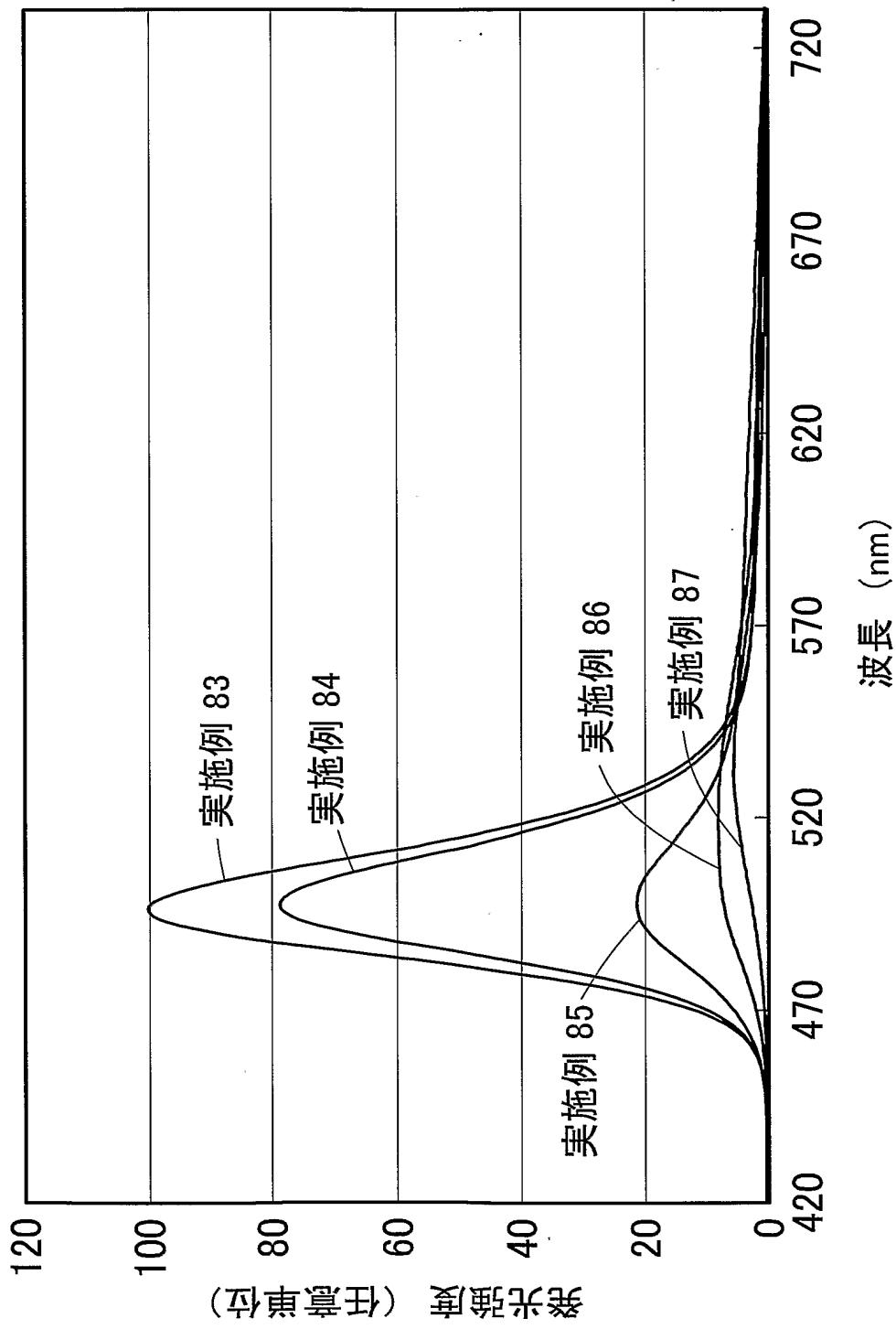


図 62



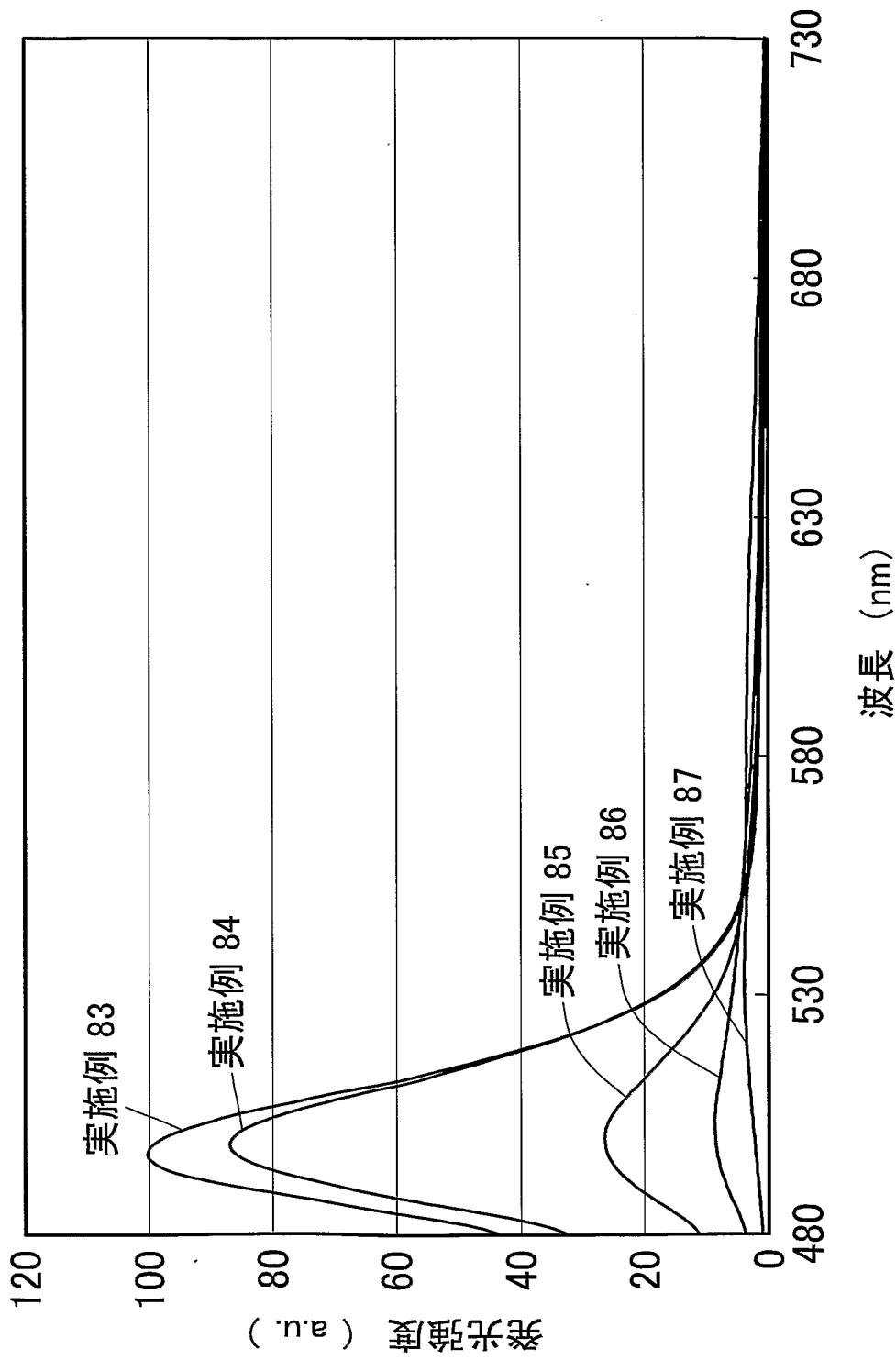
63/71

図 63



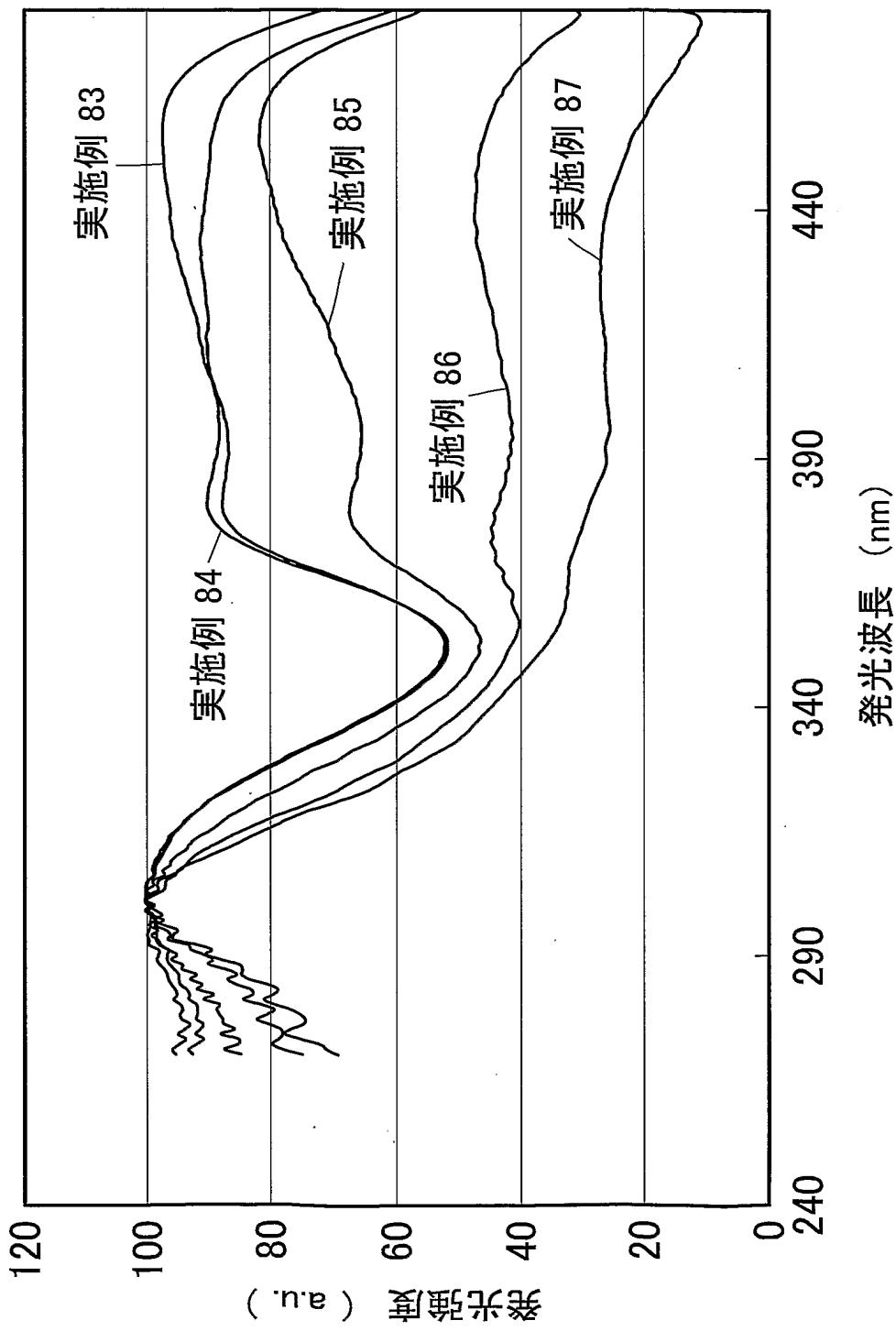
64/71

図 64



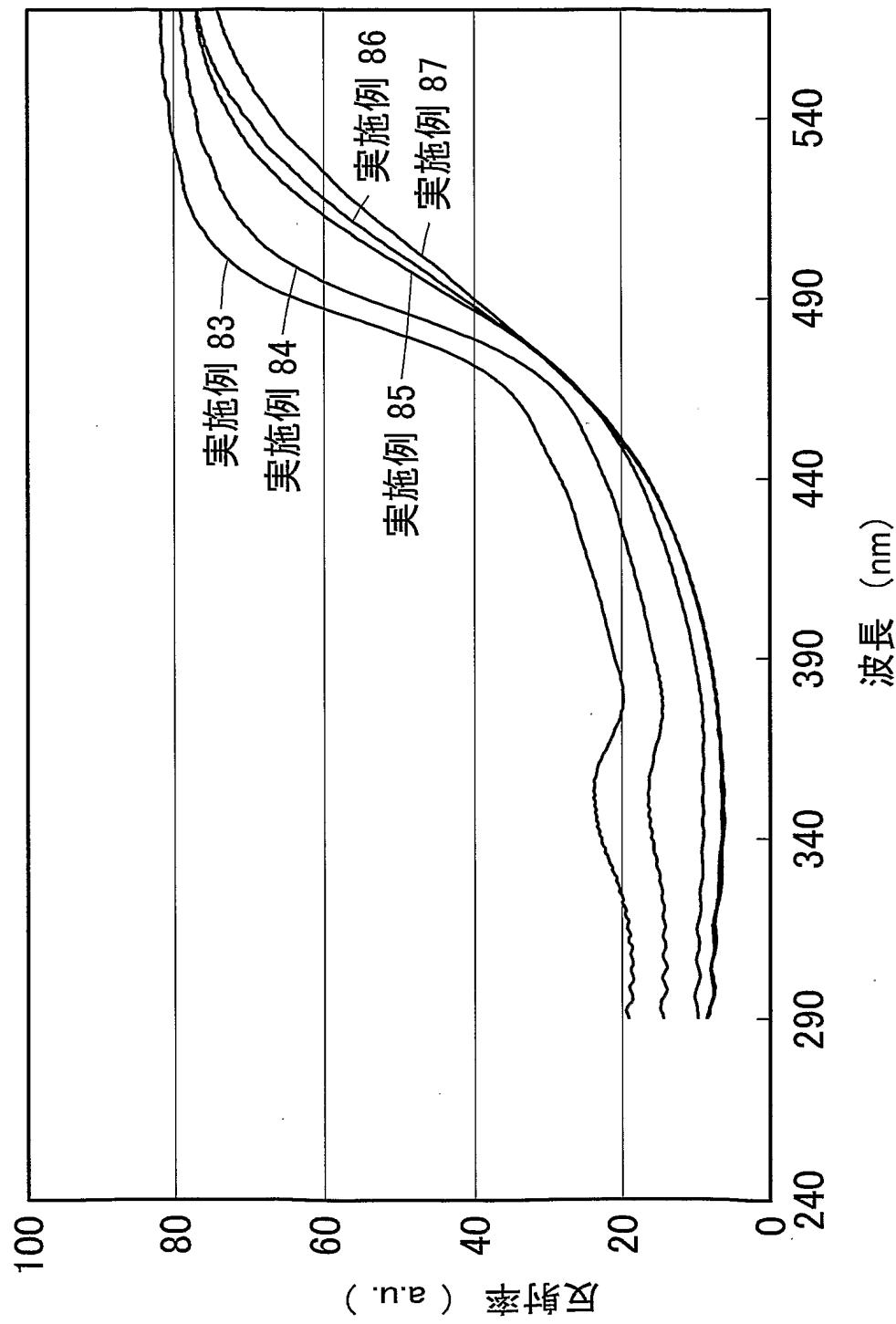
65/71

図 65



66/71

図 66



67/71

図 67 A

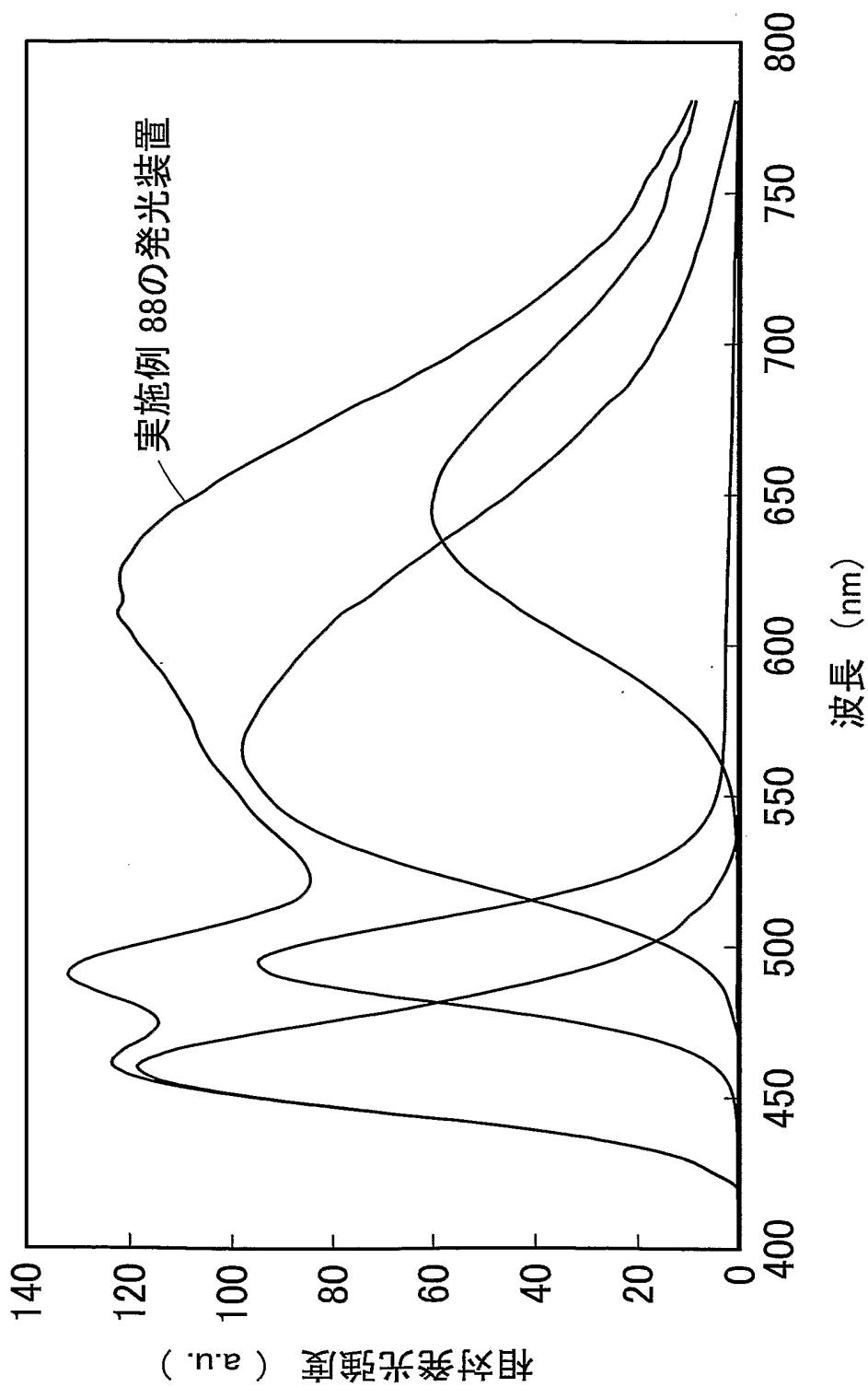


図 67 B

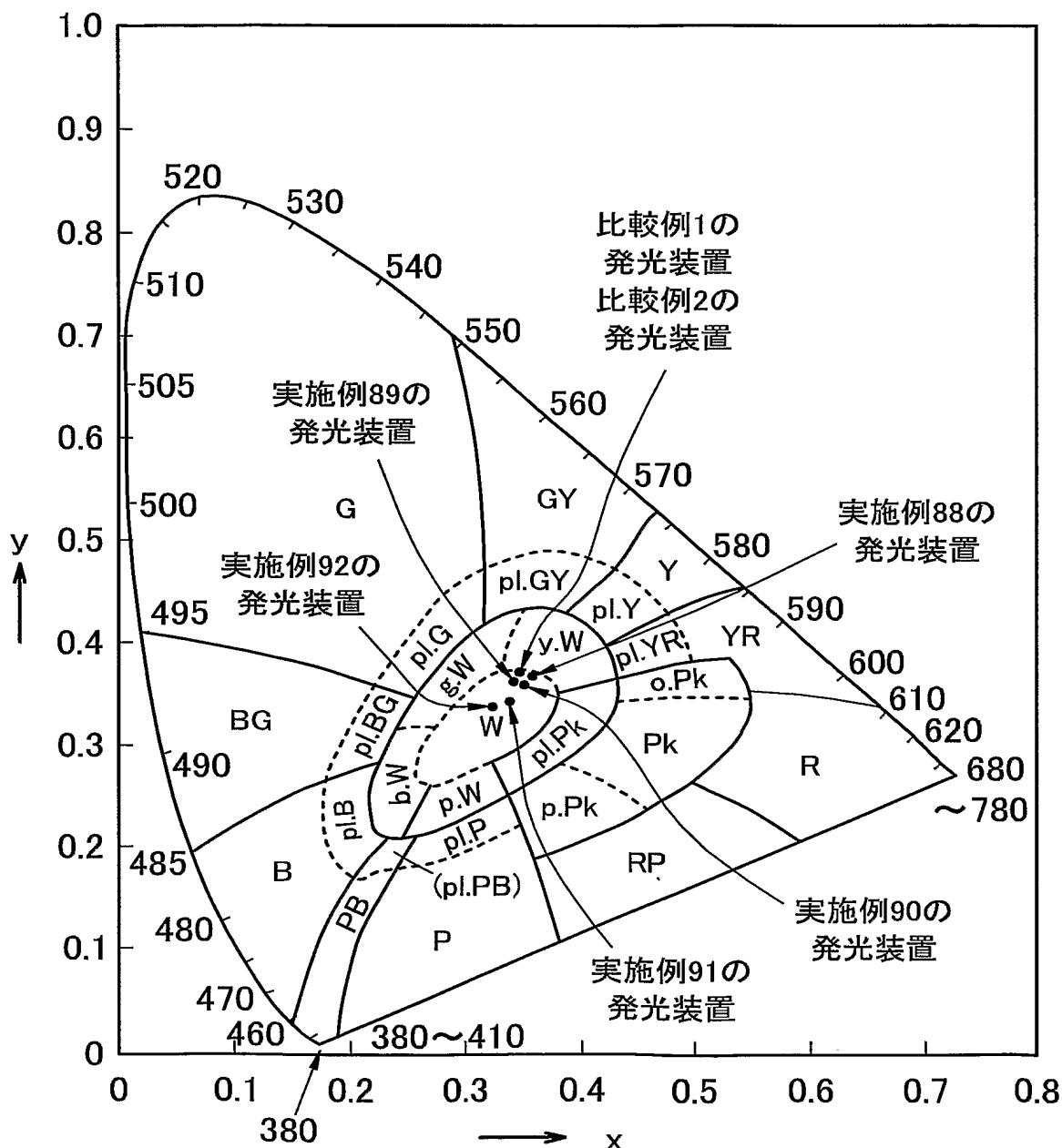


68/71

図 68

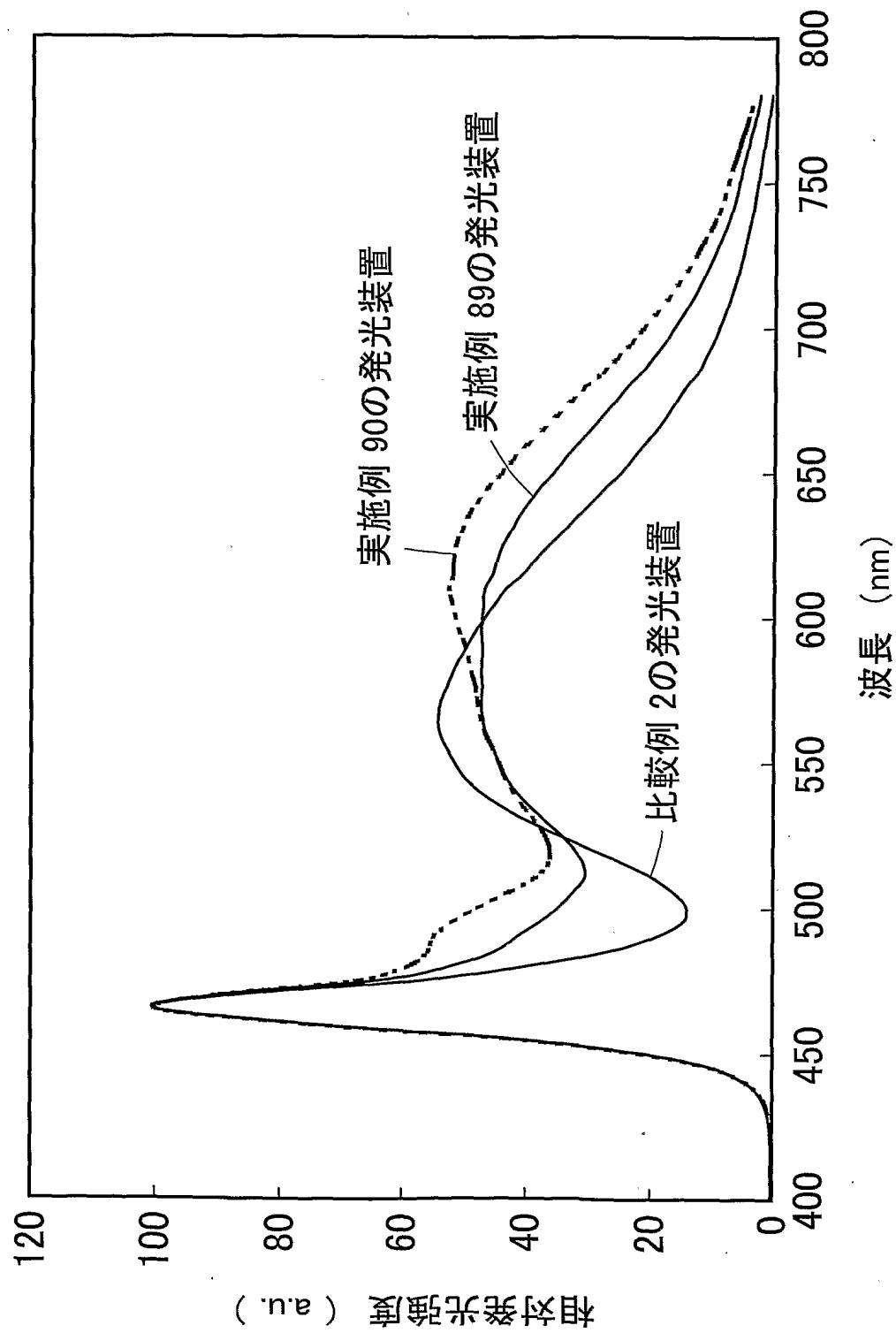


义 69



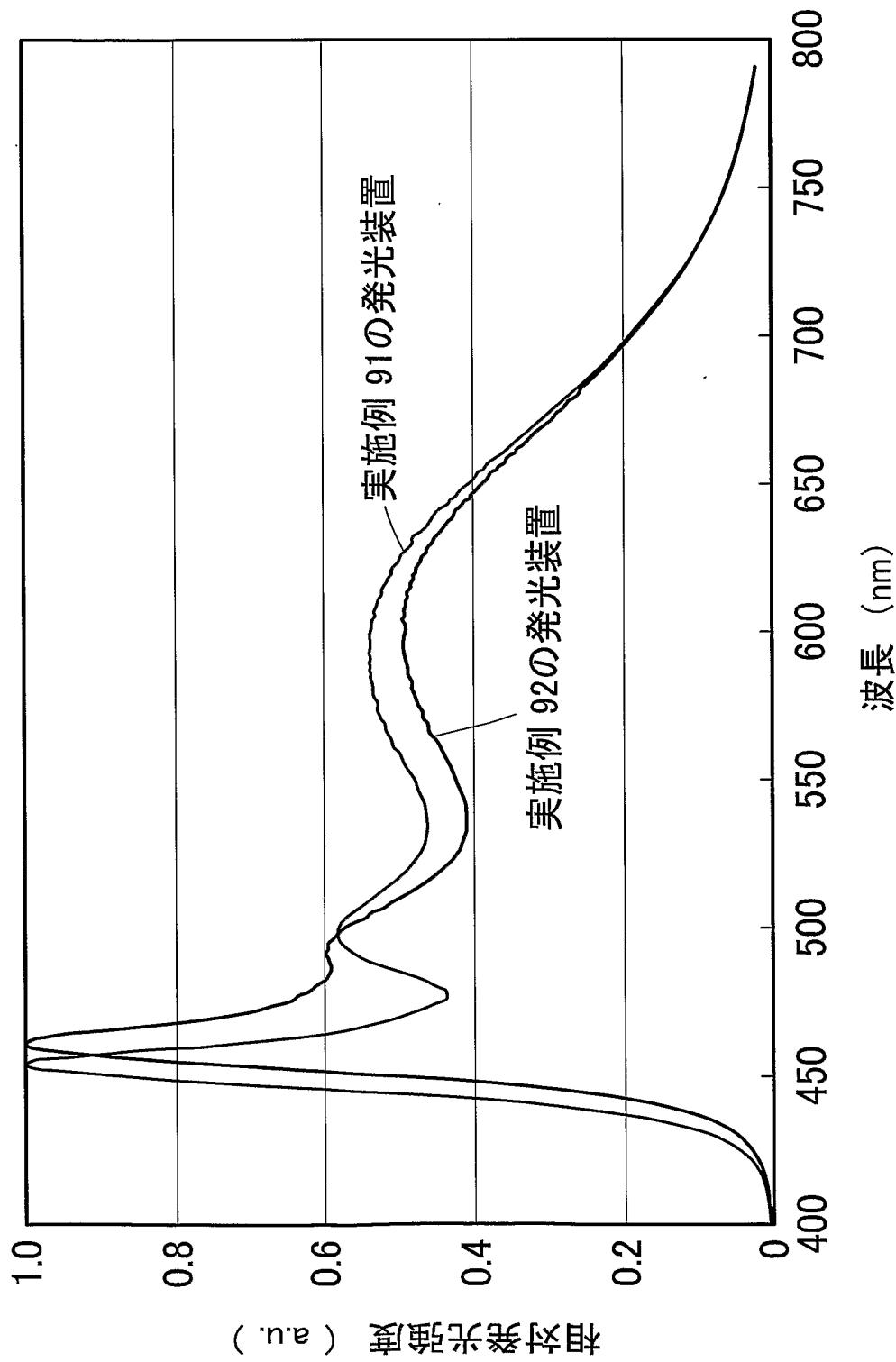
70/71

図 70



71/71

図 71



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13157

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K11/59, C09K11/08, C09K11/62, C09K11/63, C09K11/64, C09K11/65, C09K11/66, C09K11/67, C01B21/082, H01L33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09K11/08-11/89, C01B21/082, H01L33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/0043926 A1 (TOYODA GOSEI CO., LTD.), 18 April, 2002 (18.04.02), Claims; Par. No. [0055]; examples & JP 2002-76434 A Claims; Par. Nos. [0010] to [0011]; examples	1-47
A	JP 2001-214162 A (Japan Science and Technology Corp.), 07 August, 2001 (07.08.01), Claims; Par. No. [0022]; examples (Family: none)	1-47

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 19 January, 2004 (19.01.04)	Date of mailing of the international search report 03 February, 2004 (03.02.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13157

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 206389 A1 (N.V. Phillips' Gloeilampenfabrieken), 30 December, 1986 (30.12.86), Abstract; examples & JP 61-283681 A Claims; page 1, right column, lines 4 to 7; examples	1
X	EP 206393 A1 (N.V. Phillips' Gloeilampenfabrieken), 30 December, 1986 (30.12.86), Abstract; examples & JP 61-283680 A Claims; examples	1
X	EP 155047 A1 (N.V. Phillips' Gloeilampenfabrieken), 18 September, 1985 (18.09.85), Claims; examples & JP 60-206889 A Claims; examples	1
P,X	JP 2003-206481 A (Patent Treuhand Gesellschaft fur elektrische Gluhlampen mbH.), 22 July, 2003 (22.07.03), Claims; Par. Nos. [0004], [0032]; examples & EP 1296376 A2	1-2,13,14, 16,33,35-44
P,X	JP 2003-203504 A (Patent Treuhand Gesellschaft fur elektrische Gluhlampen mbH.), 18 July, 2003 (18.07.03), Claims; examples & EP 1296383 A2	1-2,13,14, 16,33,35-44
P,X	JP 2003-124527 A (Patent Treuhand Gesellschaft fur elektrische Gluhlampen mbH.), 25 April, 2003 (25.04.03), Claims; examples & EP 1278250 A2	1-2,13,14, 16,33,35-44
P,X	EP 1264873 A2 (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 11 December, 2002 (11.12.02), Claims; examples & JP 2002-363554 A & JP 2003-336059 A	1-2,13,14, 16,33,35-44
E,X	JP 2004-10786 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 15 January, 2004 (15.01.04), Claims; Par. Nos. [0030] to [0042] (Family: none)	1-2,14,33, 35-44

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP03/13157**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(see extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP03/13157

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

Claim 1 has "a special technical feature" of "an oxonitride phosphor, characterized in that it comprises a crystal containing at least one Group II element selected from the group consisting of Be, Mg, Ca, Sr, Ba and Zn, and at least one Group IV element selected from the group consisting of C, Si, Ge, Sn, Ti, Zr and Hf, and a rare earth metal as an activator R", and claim 33 has "a special technical feature" of "a light emitting device having an excitation light source and a phosphor for transforming the wave length of at least a part of the light from said excitation light source, characterized in that the light emitting device comprises an oxonitride phosphor having a peak wave length of an emission light in the region from a blue green color to a yellow red color".

There is no technical relationship between these inventions involving one or more of the same or corresponding special technical features. Accordingly, these inventions are not so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

I n t . C 1⁷. C09K11/59, C09K11/08, C09K11/62, C09K11/63, C09K11/64, C09K11/65, C09K11/66, C09K11/67,
C01B21/082, H01L33/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

I n t . C 1⁷. C09K11/08-11/89,
C01B21/082, H01L33/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 2002/0043926 A1 (TOYODA GOSEI CO., LTD) 2002. 04. 18 特許請求の範囲、段落0055、実施例 & JP 2002-76434 A 特許請求の範囲、段落0010-0011、実施例	1-47
A	JP 2001-214162 A (科学技術振興事業団) 2001. 08. 07 特許請求の範囲、段落0022、実施例 (ファミリーなし)	1-47
X	EP 206389 A1 (N. V. Phillips' Gloeilampenfabrieken) 1986. 12. 30 要約、実施例 & JP 61-283681 A 特許請求の範囲、第1頁右欄第4-7行、実施例	1

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 01. 2004

国際調査報告の発送日

03. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤原 浩子

4V 9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C(続き) .	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	EP 206393 A1 (N. V. Phillips' Gloeilampenfabrieken) 1986. 12. 30 要約, 実施例 & JP 61-283680 A 特許請求の範囲, 実施例	1
X	EP 155047 A1 (N. V. Phillips' Gloeilampenfabrieken) 1985. 09. 18 特許請求の範囲, 実施例 & JP 60-206889 A 特許請求の範囲, 実施例	1
P, X	JP 2003-206481 A (パテントトロイントーゲゼルシャフト フュール エレクトリツシェ グリ ユーランペン ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2003. 07. 22 特許請求の範囲, 段落0004, 0032, 実施例 & EP 1296376 A2	1-2, 13, 14, 1 6, 33, 35-44
P, X	JP 2003-203504 A (パテントトロイントーゲゼルシャフト フュール エレクトリツシェ グリ ユーランペン ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2003. 07. 18 特許請求の範囲, 実施例 & EP 1296383 A2	1-2, 13, 14, 1 6, 33, 35-44
P, X	JP 2003-124527 A (パテントトロイントーゲゼルシャフト フュール エレクトリツシェ グリ ユーランペン ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2003. 04. 25 特許請求の範囲, 実施例 & EP 1278250 A2	1-2, 13, 14, 1 6, 33, 35-44
P, X	EP 1264873 A2 (独立行政法人物質・材料研究機構) 2002. 12. 11 特許請求の範囲, 実施例 & JP 2002-363554 A & JP 2003-336059 A	1-2, 13, 14, 1 6, 33, 35-44
E, X	JP 2004-10786 A (日亜化学工業株式会社) 2004. 01. 15 特許請求の範囲, 段落0030-0042 (ファミリーなし)	1-2, 14, 33, 35 -44

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 1 7条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって P C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

(別紙参照)

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあつた。
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかつた。

(別紙)

請求の範囲1の「特別な技術的特徴」は、「Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II属元素と、C, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hfからなる群から選ばれる1種以上である第IV属元素と、賦活剤Rである希土類元素とを含む結晶からなることを特徴とする酸窒化物蛍光体。」に関するものであり、請求の範囲3の特別な技術的特徴は「励起光源と、該励起光源からの光の少なくとも一部を波長変換する蛍光体とを有する発光装置であつて、前記発光体は、青緑色から黄赤色系領域に発光ピーク波長がある酸窒化物蛍光体が含有されていることを特徴とする発光装置。」に関するものである。

これらの発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、单一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。